

日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

2 0 0 0 年 8 月 7 日

出 願 番 号

Application Number:

特願 2 0 0 0 - 2 3 7 8 9 7

出 願 人

Applicant (s):

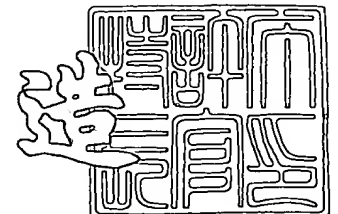
富士写真フイルム株式会社



2 0 0 1 年 4 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特 2 0 0 1 - 3 0 2 6 3 6 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 A01312J

【提出日】 平成12年 8月 7日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G03C 1/498

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社 足柄研究所内

【氏名】 安東 隆

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社 足柄研究所内

【氏名】 川西 直之

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100095843

【弁理士】

【氏名又は名称】 釜田 淳爾

【連絡先】 0 3 - 3 2 7 1 - 1 3 3 1

【選任した代理人】

【識別番号】 100092635

【弁理士】

【氏名又は名称】 塩澤 寿夫

【選任した代理人】

【識別番号】 100096219

【弁理士】

【氏名又は名称】 今村 正純

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 048046

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800464

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 有機酸銀塩粒子の調製方法および調製装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水、または水と有機溶剤との混合物中に銀イオンを含む銀イオン含有溶液と、水、有機溶剤、または水と有機溶剤との混合物中に有機酸アルカリ金属塩を含む溶液もしくは懸濁液である有機酸アルカリ金属塩含有液とを反応させて有機酸銀塩粒子を調製する方法において、

前記銀イオン含有溶液と前記有機酸アルカリ金属塩含有液とを密閉混合手段中にて混合して反応させ、該反応と並行させて、または、該反応終了後に、反応液中に含まれる副生成塩を限外濾過膜を用いて除去する工程を含むことを特徴とする有機酸銀塩粒子の調製方法。

【請求項 2】 前記密閉混合手段中で混合した前記銀イオン含有溶液と前記有機酸アルカリ金属塩含有液を反応させた後に得られる混合物の少なくとも一部を、循環して前記密閉混合手段中に添加することを特徴とする請求項 1 に記載の有機酸銀塩粒子の調製方法。

【請求項 3】 前記反応の開始前から前記限外濾過膜を用いた精製が終了するまでの間に、少なくとも一種類の分散剤を加えることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の有機酸銀塩粒子の調製方法。

【請求項 4】 前記分散剤として、分子量が前記限外濾過膜の分画分子量の 5 ～ 50 倍である非イオン性高分子分散剤を少なくとも用いることを特徴とする請求項 3 に記載の有機酸銀塩粒子の調製方法。

【請求項 5】 前記非イオン性高分子分散剤の濃度が有機酸銀固形分の 0.1 ～ 30 質量％であることを特徴とする請求項 4 に記載の有機酸銀塩粒子の調製方法。

【請求項 6】 前記分散剤として、少なくともポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースのいずれかを用いることを特徴とする請求項 3 ～ 5 のいずれかに記載の有機酸銀塩粒子の調製方法。

【請求項 7】 前記副生成塩を 2 ～ 20 倍に定容希釈する限外濾過により除去し



た後に、分散物濃度を 1 0 ～ 5 0 質量 % に濃縮することを特徴とする請求項 1 ～ 6 のいずれかに記載の有機酸銀粒子の調製方法。

【請求項 8】 水、または水と有機溶剤との混合物中に銀イオンを含む銀イオン含有溶液を密閉混合手段に供給する第 1 供給手段；

水、有機溶剤、または水と有機溶剤との混合物中に有機酸アルカリ金属塩を含む溶液もしくは懸濁液である有機酸アルカリ金属塩含有液を密閉混合手段に供給する第 2 供給手段；

水、または水と有機溶剤との混合物を密閉混合手段に供給する第 3 供給手段；

前記第 1 供給手段、前記第 2 供給手段および前記第 3 供給手段からの供給物を混合して有機酸銀塩粒子含有液を生成する密閉混合手段；

生成された有機酸銀塩粒子含有液を密閉混合手段より排出し収納する収納手段；

収納手段中の有機酸銀塩粒子含有液を収納手段から限外濾過工程に供給する第 4 供給手段；および

有機酸銀塩粒子含有液から副生成塩を限外濾過により除去する精製手段；

を有することを特徴とする有機酸銀塩粒子の調製装置。

【請求項 9】 水、または水と有機溶剤との混合物中に銀イオンを含む銀イオン含有溶液を密閉混合手段に供給する第 1 供給手段；

水、有機溶剤、または水と有機溶剤との混合物中に有機酸アルカリ金属塩を含む溶液もしくは懸濁液である有機酸アルカリ金属塩含有液を密閉混合手段に供給する第 2 供給手段；

前記第 1 供給手段、前記第 2 供給手段および後記第 3 供給手段からの供給物を混合して有機酸銀塩粒子含有液を生成する密閉混合手段；

生成された有機酸銀塩粒子含有液を密閉混合手段より排出し収納する収納手段；

前記生成された有機酸銀塩粒子含有液の少なくとも一部を前記密閉混合手段に再供給する第 3 供給手段；

収納手段中の有機酸銀塩粒子含有液を収納手段から限外濾過工程に供給する第 4 供給手段；および

有機酸銀塩粒子含有液から副生成塩を限外濾過により除去する精製手段；
を有することを特徴とする有機酸銀塩粒子の調製装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は銀イオン含有溶液と有機酸アルカリ金属塩含有液とを反応させて有機酸銀塩粒子を効率よく調製する方法に関するものである。また本発明は、設備コストが低くて生産性が高い有機酸銀塩粒子の調製装置にも関するものである。

【0002】

【従来技術】

近年、医療分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・イメージセッターまたはレーザー・イメージャーにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる医療診断用および写真技術用途の光感光性熱現像写真材料に関する技術が求められている。これら光感光性熱現像写真材料によれば、溶液系処理化学薬品を必要としない、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

一般画像形成材料の分野でもこれと同様の要求はあるが、特に医療用画像は微細な描写が要求されるため鮮鋭性、粒状性に優れる高画質が必要であるうえ、診断のし易さの観点から冷黒調の画像が好まれるという特徴がある。現在、インクジェットプリンター、電子写真など顔料、染料を利用した各種ハードコピーシステムが一般画像形成システムとして流通しているが、医療用画像の出力システムとしては満足できるものがない。

【0003】

一方、有機酸銀塩を利用した熱画像形成システムが、例えば、米国特許 3 1 5 2 9 0 4 号明細書、同 3 4 5 7 0 7 5 号明細書および D. クロスタボーア (Klosterboer) 著「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems)」(イメージング・プロセッシーズ・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第 8 版、J. スタージ (Sturge)、V. ウ

オールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第 9 章、第 2 7 9 頁、1 9 8 9 年) に記載されている。特に、熱現像感光材料は、一般に、触媒活性量の光触媒 (例、ハロゲン化銀)、還元剤、還元可能な銀塩 (例、有機酸銀塩)、必要により銀の色調を制御する色調剤を、バインダーのマトリックス中に分散した感光性層を有している。熱現像感光材料は、画像露光後、高温 (例えば 8 0 °C 以上) に加熱し、ハロゲン化銀あるいは還元可能な銀塩 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応により、黒色の銀画像を形成する。酸化還元反応は、露光で発生したハロゲン化銀の潜像の触媒作用により促進される。そのため、黒色の銀画像は、露光領域に形成される (米国特許 2 9 1 0 3 7 7 号明細書、特公昭 4 3-4 9 2 4 号公報等)。これら有機酸銀塩を利用した熱画像形成システムは、医療用画像として満足される画質と色調を達成し得る。

【0 0 0 4】

このようなシステムに使用される銀源は一般的に有機酸の銀塩であり、種々の製造法が知られている。例えば、特開昭 4 9-9 3 3 1 0 号公報、特開昭 4 9-9 4 6 1 9 号公報および特開昭 5 3-6 8 7 0 2 号公報に記載されているような水と水難溶性溶媒の共存液中にて有機酸銀塩を調製する方法、特開昭 5 3-3 1 6 1 1 号公報、特開昭 5 4-4 1 1 7 号公報および特開昭 5 4-4 6 7 0 9 号公報に記載されているような水溶液中にて有機酸銀塩を調製する方法、特開昭 5 7-1 8 6 7 4 5 号公報、特開昭 4 7-9 4 3 2 号公報および米国特許第 3, 7 0 0, 4 5 8 号明細書に記載されているような有機溶媒中で有機酸銀塩を調製する方法等がある。基本的には、有機酸を水中でその融点以上に加熱して熔融させ、激しく攪拌しながら水酸化ナトリウムもしくはアルカリ金属塩を加え、その後、アルカリセッケンを銀セッケンに換えるために、銀イオン含有溶液を加えることにより調製する。

【0 0 0 5】

このようなアルカリセッケンは、水溶液中ではミセルを形成し、外見上は白濁液となっている。このようなミセル状態からの銀セッケンへの反応は、しばしば製造安定性の問題を引き起こす。このため、アルカリセッケンを均一液にするための方法として、溶媒を水とアルコールの混合液にすることが特開昭 5 5-4 0

6 0 7 号公報に開示されている。

また、アルカリセッケンはアルカリ性を呈するため、銀セッケンは高 pH 下で作られることになる。ところが、銀イオン含有溶液をアルカリ液中に添加すると、副生成物として酸化銀を生じさせてしまう。また、製造上避けられぬ還元性の微量汚染物質が、高 pH であるが故に高い還元性を有し、意図しない銀核を生じさせてしまう。このような副生成物がかかる熱現像写真材料の性能、特に望まれぬカブリを生じる点ではなほだ不利である。副生成物の発生を抑えるために均一液を得ることを目的とした特開昭 5 5 - 4 0 6 0 7 号公報記載の方法においても、カブリの問題は解決されていない。

【 0 0 0 6 】

一方、特開平 9 - 1 2 7 6 4 3 号公報には、アルカリ金属塩液と硝酸銀溶液の同時計量添加による銀塩形成法が開示されており、ベヘン酸ナトリウムの水とイソプロピルアルコールの混合溶液と硝酸銀溶液とを同時添加することが記載されている。この方法は少なくとも高 pH 下での反応を中性域まで下げることができ、酸化銀生成量を下げる好ましい方法ではあるが、イソプロピルアルコールには弱い還元性があるためにカブリを完全に解決する手段には至らない。

また、この方法で形成されるベヘン酸銀粒子は 0. 0 4 ~ 0. 0 5 μ m の 2 次元方向に異方的に成長した針状の粒子であり、粒子サイズや粒子形状の制御に関する記述はない。

特開平 1 1 - 3 4 9 3 2 5 号公報には、アルカリ金属塩液と銀イオン含有溶液を同時計量添加する際の反応場の温度を低温にすることで、従来の針状とは異なるりん片状の粒子を形成する方法が開示されている。この方法によれば、反応場の温度を制御することで低温側ではりん片状、高温側では針状の粒子が得られるが、粒子形状と粒子サイズを独立して決定できる自由度の高い方法には至っていない。

【 0 0 0 7 】

有機酸銀塩を含む塗布液で実用に耐える均一分散物を得るためには、溶媒中で有機酸銀塩を凝集なく微細に分散された状態にしておく必要がある。このため、有機酸銀塩を微粒子分散する方法の開発が必要である。通常は、例えば上記イメ

ージング・プロセス・アンド・マテリアルズに記載されるように、疎水的である有機酸銀分散物粒子を形成した後に濾過分離し、固形物として取り出してから、分散剤を混合して再分散する方法がとられる。

有機酸銀塩を微粒子分散する方法は、分散助剤の存在下で公知の微細化手段（例えば、高速ミキサー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、バンバリーミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライター、サンドミル、ビーズミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、トロンミル、高速ストーンミル）を用い、機械的に分散することが知られているが、これらの方法では、凝集粒子の多い、結果として塗布面質の劣悪な塗布液しか得られないばかりでなく、もともと水難溶性塩として晶析した有機酸銀の一次粒子を無差別に粉碎してしまう確率が高いため、結晶へき開面で銀核を形成してカブリ増大の原因ともなってしまう。

【 0 0 0 8 】

そこで、有機酸銀を一度固形分として取り出して微分散するのではなく、アルカリ金属塩溶液と銀イオン含有溶液の反応時に得られた一次粒子をそのまま活用する方法が幾つか提案されている。

例えば特開平 8-2 3 4 3 5 8 号公報においては、有機酸のアルカリ塩の微粒子が分散した水系分散液中に硝酸銀を添加して得られた有機酸銀塩粒子分散物を限外濾過によって脱塩する方法が開示されている。さらにこの公報には、ポリビニルアルコールやゼラチンなどの水溶性保護コロイドを予め含有させてから限外濾過操作を行うことによって分散安定性を増大させることも開示されている。

しかしながら、この方法によって得られる有機酸銀粒子の形状は針状に限定されてしまう。また、この方法では粒子サイズを制御することも困難であるために、熱現像感光材料に望まれる低カブリで黒化濃度が高く、ヘイズの低い性能を安定に得るには至っていない。

【 0 0 0 9 】

また、特開平 9-1 2 7 6 4 3 号公報には、アルカリ金属塩溶液と硝酸銀溶液の同時計量添加により得られた有機酸銀塩粒子分散物を透析や限外濾過を用いて直接脱塩する方法が開示されている。この方法は、少なくとも有機酸銀塩の晶析

時に得られた一次粒子を損なわずにそのまま感光層に導入することができるが、高塩濃度雰囲気下での粒子の凝集や分散液を濃縮する上での高粘化の問題などが解決されておらず、この点で、実用的な均一分散液を得るための手段とはいえない。

さらに特開平 9-1 2 7 6 4 3 号公報には、特開平 8-2 3 4 3 5 8 号公報と同様に分散剤を併用する方法が開示されている。しかし、好ましい分散剤の種類について言及はなく、有機酸銀粒子が生成する際の塩濃度が高くて、イソプロピルアルコールなどの有機溶媒共存下で粒子形状や粒子サイズが制御されており、分散安定性に優れる発明には至っていない。

【 0 0 1 0 】

また、微粒子かつ単分散な有機酸銀塩粒子を得るためには、アルカリ金属塩含有溶液と銀イオン含有溶液を添加しながら激しく混合する必要がある。特に高温で溶解した有機酸のアルカリ金属塩の溶液は、添加された瞬間に温度低下し析出するため、希釈速度や流動が緩慢であると大きな粗大粒子へと成長してしまう。よって、気／液界面を有するタンクなどに添加する場合、攪拌速度を上げると空気の巻き込みが起こるが、有機酸銀塩粒子は極めて疎水的であり、同伴された泡の表面に吸着して泡を安定化し破泡を妨げるばかりか、気泡上で隣接した粒子同士は凝集を起こす。この様に空気を巻き込んだ液はホイップクリーム状の高粘度の液体になり、均一な反応を得る上での障害となる。

さらに、この泡を含み粒子の凝集を起こしている液では、限外濾過操作に用いる際に、膜面への付着による濾過速度の低下や、高粘化による濾過圧力の上昇が問題になる。また中空糸型濾過膜を用いる場合には粒子凝集が進むことによる流路閉塞の発生等の問題がある。これらの問題は、実用的な製造設備へ適用する際の障害になる。

【 0 0 1 1 】

以上より、粒子サイズと粒子形状をそれぞれ独立して制御することができ、単分散でカブリが低い有機酸銀塩を安定に製造する方法は未だ見出されていない。すなわち、アルカリ金属塩含有液と銀イオン含有溶液を添加しながら激しく混合して、空気の巻き込みや粒子の凝集を起こすことなく有機酸銀塩粒子を生成し、

かつ、生成された有機酸銀を一度固形分として取り出して微分散するのではなく、得られた一次粒子をそのまま活用する方法は未だ見出されていない。

【 0 0 1 2 】

【発明が解決しようとする課題】

これらの従来技術の問題点に鑑みて、本発明は、アルカリ金属塩溶液と銀イオン含有溶液を混合することにより生成した有機酸銀塩粒子を固形分として取り出さずに精製することができる有機酸銀塩粒子の効率の良い調製方法を提供することを課題とした。また本発明は、設備コストが低くて、設備スペースが小さくて済み、生産性が高い有機酸銀塩粒子の調製方法と調製装置を提供することも課題とした。

【 0 0 1 3 】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記の課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、下記的手段により上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

すなわち本発明は、水、または水と有機溶剤との混合物中に銀イオンを含む銀イオン含有溶液と、水、有機溶剤、または水と有機溶剤との混合物中に有機酸アルカリ金属塩を含む溶液もしくは懸濁液である有機酸アルカリ金属塩含有液とを反応させて有機酸銀塩粒子を調製する方法において、前記銀イオン含有溶液と前記有機酸アルカリ金属塩含有液とを密閉混合手段中にて混合して反応させ、該反応と並行させて、または、該反応終了後に、反応液中に含まれる副生成塩を限外濾過膜を用いて除去する工程を含むことを特徴とする有機酸銀塩粒子の調製方法を提供する。

本発明の調製方法の好ましい態様として、前記密閉混合手段中で混合した前記銀イオン含有溶液と前記有機酸アルカリ金属塩含有液を反応させた後に得られる混合物の少なくとも一部を、循環して前記密閉混合手段中に添加する態様；前記反応の開始前から前記限外濾過膜を用いた精製が終了するまでの間に、少なくとも一種の分散剤を加える態様；前記分散剤として、分子量が前記限外濾過膜の分画分子量の 5 ～ 5 0 倍である非イオン性高分子分散剤を少なくとも用いる態様；前記非イオン性高分子分散剤の濃度が有機酸銀固形分の 0. 1 ～ 3 0 質量%で

ある態様；前記分散剤として、少なくともポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースのいずれかを用いる態様；前記副生成塩を2～20倍に定容希釈する限外濾過により除去した後に、分散物濃度を10～50質量％に濃縮する態様を挙げることができる。なお、本明細書において「～」はその前後に記載される数値をそれぞれ最小値および最大値として含む範囲を示す。

【0014】

また、本発明は、水、または水と有機溶剤との混合物中に銀イオンを含む銀イオン含有溶液を密閉混合手段に供給する第1供給手段；水、有機溶剤、または水と有機溶剤との混合物中に有機酸アルカリ金属塩を含む溶液もしくは懸濁液である有機酸アルカリ金属塩含有液を密閉混合手段に供給する第2供給手段；水、または水と有機溶剤との混合物を密閉混合手段に供給する第3供給手段；前記第1供給手段、前記第2供給手段および前記第3供給手段からの供給物を混合して有機酸銀塩粒子含有液を生成する密閉混合手段；生成された有機酸銀塩粒子含有液を密閉混合手段より排出し収納する収納手段；収納手段中の有機酸銀塩粒子含有液を収納手段から限外濾過工程に供給する第4供給手段；および有機酸銀塩粒子含有液から副生成塩を限外濾過により除去する精製手段を有することを特徴とする有機酸銀塩粒子の調製装置を提供する。

さらに、本発明は、水、または水と有機溶剤との混合物中に銀イオンを含む銀イオン含有溶液を密閉混合手段に供給する第1供給手段；水、有機溶剤、または水と有機溶剤との混合物中に有機酸アルカリ金属塩を含む溶液もしくは懸濁液である有機酸アルカリ金属塩含有液を密閉混合手段に供給する第2供給手段；前記第1供給手段、前記第2供給手段および後記第3供給手段からの供給物を混合して有機酸銀塩粒子含有液を生成する密閉混合手段；生成された有機酸銀塩粒子含有液を密閉混合手段より排出し収納する収納手段；前記生成された有機酸銀塩粒子含有液の少なくとも一部を前記密閉混合手段に再供給する第3供給手段；収納手段中の有機酸銀塩粒子含有液を収納手段から限外濾過工程に供給する第4供給手段；および有機酸銀塩粒子含有液から副生成塩を限外濾過により除去する精製手段を有することを特徴とする有機酸銀塩粒子の調製装置も提供する。

【 0 0 1 5 】

【発明の実施の形態】

以下において、本発明の有機酸銀塩粒子の調製方法、および有機酸銀塩の調製装置について詳細に説明する。

本発明の方法は、銀イオン含有溶液と有機酸アルカリ金属塩含有液とを反応させて有機酸銀塩粒子を調製する方法である。その特徴は、銀イオン含有溶液と有機酸アルカリ金属塩含有液とを密閉混合手段中にて混合して反応させ、該反応と並行させて、または、該反応終了後に、反応液中に含まれる副生成塩を限外濾過膜を用いて除去する工程を含む点にある。

ここでいう「密閉混合手段」とは、容器内が混合すべき液体で満たされ、実質的に空気相が存在しない、いわゆる気／液界面が存在しない状態で液体を攪拌混合する手段をさす。

【 0 0 1 6 】

本発明で用いる銀イオン含有溶液のイオン源として、水溶性銀塩を用いることができる。水溶性銀塩としては硝酸銀を用いることが好ましい。銀イオン含有溶液における銀イオン濃度は、 $0.03\text{ mol/L} \sim 6.5\text{ mol/L}$ が好ましく、 $0.1\text{ mol/L} \sim 5\text{ mol/L}$ がより好ましい。銀イオン含有溶液のpHは2～6が好ましく、pH 3.5～6がより好ましい。pH調節のために、銀イオン含有溶液にはpH調整のために通常用いられる酸およびアルカリを加えることができる。

本発明で用いる銀イオン含有溶液の溶媒として、水、又は有機溶剤と水との混合溶液のいずれかを用いる。銀イオン含有溶液に用いる有機溶剤としては、水混和性であればその種類は特に制限されない。ただし、写真性能に支障をきたすものは好ましくない。好ましい有機溶剤は、水と混合しうるアルコール、アセトンであるが、特に炭素数4～6の第3アルコールを用いることが好ましい。炭素数4～6の第3アルコールを用いる場合は、銀イオン含有溶液の全体積に対し70容量%以下にすることが好ましく、50容量%以下にすることがより好ましい。また、銀イオン含有溶液の温度は $0^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $5^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、後述のように、銀イオン含有溶液と有機酸アルカリ金属塩含有液の第

3 アルコール水溶液とを同時添加する場合は 5℃～15℃が最も好ましい。

【0017】

本発明で用いる有機酸アルカリ金属塩含有液を構成する有機酸としては、銀塩とした場合に光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）および還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成するものの中から選択する。有機酸として、特に炭素数10～30、好ましくは15～28の長鎖脂肪カルボン酸を用いることが好ましい。具体的には、セロチン酸、リグノセリン酸、ベヘン酸、エルカ酸、アラキジン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、カプロン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、リノール酸、酪酸及び樟脳酸、ならびにこれらの混合物を用いることが好ましく、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カプロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、ならびにこれらの混合物を用いることがより好ましい。

本発明で用いる有機酸アルカリ金属塩含有液を構成するアルカリ金属としては、ナトリウムやカリウムを挙げることができる。有機酸のアルカリ金属塩は、有機酸に水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等を添加することにより調製することができる。このとき、アルカリの量を有機酸の当量以下にして、未反応の有機酸を残存させることが好ましい。この場合の、残存有機酸量は全有機酸に対して3～50mol%であることが好ましく、3～30mol%であることがより好ましい。また、アルカリを所望の量以上に添加した後に、硝酸、硫酸等の酸を添加して、余剰のアルカリ分を中和させることにより調製してもよい。

【0018】

本発明で用いる有機酸アルカリ金属塩含有液の有機酸アルカリ金属塩濃度は、5～50質量%であることが好ましく、7～45質量%であることがより好ましく、10～40質量%であることが特に好ましい。本発明で用いる有機酸アルカリ金属塩含有液の溶媒は、水、有機溶剤、有機溶剤と水との混合溶液のいずれであってもよい。有機溶剤と水との混合溶液を用いる場合は、有機溶媒の量が水分の体積に対し3～70容量%であることが好ましく、5～50容量%であることがより好ましい。この際、反応温度によって最適な溶媒組成が変わるため、トラ

イアンドエラーで最適組成を決定することが望ましい。

本発明では、有機酸アルカリ金属塩含有液の溶媒として、液の均一性を高めるために好ましくは炭素数 15 以下、より好ましくは炭素数 10 以下、特に好ましくは炭素数 4 ～ 6 の第 3 アルコールと水との混合溶液を用いることが好ましい。第 3 アルコールの炭素数が 6 を超えると水との相溶性が低下して好ましくない場合がある。炭素数 4 ～ 6 の第 3 アルコールの中でも、最も水との相溶性のある *tert*-ブタノールを用いることが最も好ましい。第 3 アルコール以外の他のアルコールは還元性を有し、有機酸銀塩形成時に弊害を生じるために好ましくない場合がある。

反応させるために添加する有機酸アルカリ金属塩含有液の温度は、有機酸アルカリ金属塩の結晶化、固化の現象を避けるために必要な温度に保っておくことが好ましい。具体的には、50℃～90℃が好ましく、60℃～85℃がより好ましく、65℃～85℃が最も好ましい。また、反応の温度を一定にコントロールするために、上記範囲から選ばれるある温度で一定にコントロールされることが好ましい。また、pH調節のために、有機酸アルカリ金属塩含有液には pH調整のために通常用いられる酸およびアルカリを加えることができる。

【0019】

本発明で用いる銀イオン含有溶液や有機酸アルカリ金属塩含有液には、例えば特開昭 62-65035 号公報の一般式 (1) で示されるような化合物、特開昭 62-150240 号公報に記載されるような水溶性基含有 N ヘテロ環化合物、特開昭 50-101019 号公報に記載されるような無機過酸化物、特開昭 51-78319 号公報に記載されるようなイオウ化合物、特開昭 57-643 号公報に記載されるようなジスルフィド化合物、また過酸化水素等を添加することができる。

【0020】

銀イオン含有溶液と有機酸アルカリ金属塩含有液を反応させて有機酸銀を調製する方法としては、有機酸アルカリ金属塩含有液の入った密閉混合手段に銀イオン含有溶液を徐々にあるいは急激に添加する方法、銀イオン含有溶液の入った密閉混合手段に予め調製した有機酸アルカリ金属塩含有液を徐々にあるいは急激に

添加する方法、予め調製した銀イオン含有溶液および有機酸アルカリ金属塩含有液を密閉混合手段に同時に添加する方法のいずれも用いることができる。添加速度は一定でもよいし、時間の関数であってもよい。時間の関数である場合は、加速添加法、減速添加法、両者の組み合わせのいずれも採用することができる。

【0021】

好ましい方法は、銀イオン含有溶液と有機酸アルカリ金属塩含有液とを密閉混合手段に同時に添加する時期が工程中に存在する方法（同時添加法）である。同時添加法によれば、有機酸銀塩の平均粒子サイズをコントロールし、分布を狭くすることができる。同時添加法による場合は、総添加量の10～100容量%が同時に添加されることが好ましく、30～100容量%が同時に添加されることがより好ましく、50～100容量%が同時に添加されることが特に好ましい。同時添加する際の銀イオン含有溶液と有機酸アルカリ金属塩含有液はほぼ同モルであることが好ましい。また、いずれかを先行して添加する場合は銀イオンを含む溶液を先行させる方が好ましい。先行度としては銀イオン含有溶液の総添加量の0～50容量%が好ましく、0～25容量%が特に好ましい。また特開平9-127643号公報等に記載のように反応中の反応液のpHないしは銀電位を制御しながら添加する方法も好ましく用いることができる。

【0022】

本発明の製造方法においては、銀イオン含有溶液と有機酸アルカリ金属塩含有液との反応後の銀／アルカリ金属比は1～20モル%アルカリ過剰であることが好ましく、1～10モル%アルカリ過剰であることがより好ましい。また、反応直後の有機酸銀粒子の濃度は1～20質量%であることが好ましく、1～10質量%であることがより好ましい。

【0023】

有機酸銀塩粒子を形成する方法としては、この他にも様々なアプローチがある。有機酸銀塩粒子を得るためには、一般に有機酸銀塩の反応場での溶解度を小さくすることが好ましい。また、本発明者の検討によると、銀イオン含有溶液や有機酸アルカリ金属塩含有液の添加時間が長くなるにつれ、形成される有機酸銀塩粒子のサイズが小さくなることが明らかになっている。目的とする粒子サイズの

有機酸銀塩粒子を得るためには、反応時間をトライアンドエラーで決定する必要がある。また、本発明においては、反応直後の有機酸銀塩粒子の濃度は 1 ~ 1 0 重量%になるように反応条件を調整することが好ましい。

【 0 0 2 4 】

密閉混合手段には、銀イオン含有溶液や有機酸アルカリ金属塩含有液の添加に先だってあらかじめ溶媒を入れておくことができる。あらかじめ入れておく溶媒として通常は水が用いられるが、銀イオン含有溶液および有機酸アルカリ金属塩含有液に用いられる有機溶剤との混合液も用いられる。なお、有機酸塩粒子を形成させるためには、銀イオン含有溶液、有機酸アルカリ金属塩含有液、あらかじめ反応場に準備しておく溶液の少なくとも一つに、有機酸のアルカリ金属塩がひも状会合体やミセルではなく、実質的に透明溶液となり得る量の有機溶剤を含有させておくことが好ましい。また、銀イオン含有溶液および有機酸アルカリ金属塩含有液が添加されたときの反応液には、水と第 3 アルコールが存在していることが好ましい。このとき、第 3 アルコールの炭素数は 1 5 以下が好ましく、1 0 以下がより好ましく、4 ~ 6 と特に好ましい。また、第 3 アルコールは水に対する重量比が 0 . 0 1 ~ 1 0 であることが好ましく、0 . 0 3 ~ 1 であることがより好ましい。

密閉混合手段中の液の温度は、写真感光材料としての性能を向上させるために、5℃ ~ 7 5℃であることが好ましく、6℃ ~ 6 0℃であることがより好ましく、1 0℃ ~ 5 0℃であることが特に好ましい。反応の全行程にわたって前記温度から選ばれるある一定の温度にコントロールすることが好ましいが、前記温度範囲内でいくつかの温度パターンでコントロールすることも好ましい。

【 0 0 2 5 】

有機酸アルカリ金属塩含有液と密閉混合手段中の液との温度差は、2 0℃ ~ 8 5℃であることが好ましく、3 0℃ ~ 8 0℃であることがより好ましい。この場合、有機酸アルカリ金属塩含有液の温度の方が高いことが好ましい。これにより、高温の有機酸アルカリ金属塩含有液が急冷されて微結晶状に析出する速度と、水溶性銀塩との反応で有機酸銀塩化する速度を好ましくコントロールして、有機酸銀塩の結晶形態、結晶サイズ、結晶サイズ分布を好ましく制御することができ

る。また同時に熱現像画像記録材料、特に熱現像感光材料用としての性能をより向上させることもできる。

【 0 0 2 6 】

例えば、本発明において好ましいりん片状の有機酸銀塩を調製するためは、銀イオン含有溶液と有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液とを密閉混合手段で反応させる（密閉混合手段内の液に有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液を添加する工程を含む。）際に、密閉混合手段内の液（先行して容器内に入れた銀イオン含有溶液であるか、または銀イオン含有溶液を先行することなく有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液とはじめから同時に添加する場合は、水又は水と第3アルコールとの混合溶媒であり、銀イオン含有溶液を先行して入れる場合においても水又は水と第3アルコールとの混合溶媒をあらかじめ入れておいてもよい。）と添加する有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液との温度差を20℃～85℃にすることが好ましい。

有機酸アルカリ金属塩を含む第3アルコール水溶液の添加中にこのような温度差を維持することによって、有機酸銀塩の結晶形態等が好ましく制御される。なお、第3アルコールの添加時期は有機酸銀調製時のいずれのタイミングでもよいが、有機酸アルカリ金属塩の調製時に添加して、有機酸アルカリ金属塩を溶解して用いることが好ましい。また、第3アルコールの使用量は有機酸銀調製時の溶媒としての水に対して質量比で0.01～10の範囲で任意に使用することができるが、0.03～1の範囲が好ましい。

【 0 0 2 7 】

銀イオン含有溶液と有機酸アルカリ金属塩含有液が反応した後の液温を速やかに低下させるために、密閉混合手段へ供給する銀イオン含有溶液や有機酸アルカリ金属塩含有液をあらかじめ冷却しておいてもよい。また、密閉混合手段そのもの、密閉混合手段からタンクの間、または密閉混合手段以前に熱交換器を付設して冷却してもよい。銀イオン含有溶液と有機酸アルカリ金属塩含有液が反応した後の液温は、好ましくは5℃～70℃、より好ましくは10℃～50℃、特に好ましくは20℃～45℃である。また、冷却速度は、反応液が出会ってから0.05秒～10秒、好ましくは0.05秒～5秒、更に好ましくは0.05秒～1

秒の間に目的の温度に到達することで、写真感光材料としての性能をより向上させることができる。

【 0 0 2 8 】

本発明の方法では、銀イオン含有溶液と有機酸アルカリ金属塩含有液との反応の開始前から限外濾過膜による精製が終了するまでの間に、分散剤を系内に添加することが好ましい。添加方法は特に制限されず、例えば銀イオン含有溶液、有機酸アルカリ金属塩含有液、予め反応容器内に入れておく液の 1 ～ 3 種に含ませしておくことができる。また、分散剤として別途添加してもよいし、さらに別の成分と混合して添加剤として添加してもよい。このような分散剤または添加剤として添加する場合は、溶媒として水、有機溶媒、水と有機溶媒との混合物のいずれも用いることができる。これらの添加方法は任意に組み合わせて用いてもよい。

【 0 0 2 9 】

本発明で用いる分散剤の種類は特に制限されない。例えば、分子量が 3 0 0 0 より大きい分散剤を用いることができる。このような分散剤としては、ポリアクリル酸、ナフタレンスルホン酸ポリマー、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロイルメチルプロパンスルホン酸共重合体などの合成アニオンポリマー；カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー；アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー；その他、ポリビニルアルコール（例えば、商品名：PVA-217，平均重合度：約 1 7 0 0）、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、あるいはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができる。

【 0 0 3 0 】

本発明では、非イオン性高分子分散剤を用いることが好ましい。より好ましくは、有機酸銀塩を分散可能で、反応水性溶媒に可溶な非イオン性高分子分散剤であって、分子量が銀イオン含有溶液と有機酸アルカリ金属塩含有液との反応から生ずる副生成塩の脱塩に使用する限外濾過膜の分画分子量の 5 倍～5 0 倍を有するものが挙げられる。このような分散剤としては、ポリビニルアルコール、ポリ

ビニルピロリドン、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロースが好ましく使用される。

本発明で用いる分散剤の濃度は、有機酸銀塩に対して 0.1～30 質量%、特に 0.5～30 質量%の範囲が好ましい。分散剤の添加時期は特に限定されないが、有機酸銀塩反応の阻害を防止するために、有機酸銀塩の反応終了後であって、かつ限外濾過操作完了前であることが好ましい。

【0031】

本発明とは異なり分散剤を系内に含まない場合、有機酸銀塩は極めて疎水的であるために、時間とともに粒子間架橋が進むばかりでなく、送液操作や後述する限外濾過膜を通過する際の剪断場や圧力場によって著しく凝集が進行してしまう。さらに、脱塩操作前の高いイオン強度雰囲気下では、有機酸銀塩粒子の表面電荷が遮蔽され、さらに凝集しやすい状態となる。この状態を緩和するためには、粒子表面に存在する種の解離を促進する様に pH を高く設定することが望ましい。ところが、アルカリ雰囲気が高くなりすぎると酸化銀や不純物還元剤の作用を高まらせてカブリの原因となってしまう。よって、凝集防止のため、限外濾過による脱塩操作においては電気電導度が 2,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 未満、500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上に達するまでは、分散液の pH を 6 以上、好ましくは 6～8 に保つ必要がある。本発明のように分散剤を用いる場合であっても、分散液の pH はこの範囲に制御しておくことが好ましい。

【0032】

本発明の方法では、写真性の悪化を伴わない範囲で分散機による機械的な分散を行なってもよい。分散方法としては、有機酸銀塩粒子の分散物を得て、これを高圧で高速流に変換し、その後圧力降下することによって再分散し、微細水分散物とすることが好ましい。この場合の分散媒は水のみであることが好ましいが、20 質量%以下であれば有機溶媒を含んでいてもよい。

【0033】

上記のような再分散法を実施するのに用いられる分散装置およびその技術については、例えば「分散系レオロジーと分散化技術」（梶内俊夫、薄井洋基 著、1991、信山社出版（株）、p357～403）、「化学工学の進歩 第24

集」(社団法人 化学工学会東海支部 編、1990、楨書店、p 184～185)、特開昭59-49832号公報、米国特許第4533254号明細書、特開平8-137044号公報、特開平8-238848号公報、特開平2-261525号公報、特開平1-94933号公報等に詳しいが、本発明で用いる再分散法は、少なくとも有機酸銀塩を含む水分散液を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させ、この後に分散液に急激な圧力低下を生じさせることにより微細な分散を行う方法であることが好ましい。

【0034】

有機酸銀塩の分散時に感光性ハロゲン化銀塩が共存していると、カブリが上昇し、感度が著しく低下する場合がある。このため、分散時には感光性ハロゲン化銀塩を実質的に含まないことが好ましい。分散される水分散液中での感光性ハロゲン化銀塩は、その液中の有機酸銀塩1molに対し0.1mol%以下であり、積極的な感光性ハロゲン化銀塩の添加は行わないことが望ましい。

機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させてもよい。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用してもよく、通常、有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0035】

本発明の方法では、銀イオンと有機酸アルカリ金属塩との反応と併行させて、または該反応の終了後に、反応液中に含まれる副生成塩を限外濾過により除去する点に特徴がある。

本発明で行う限外濾過の方法として、ハロゲン化銀乳剤の脱塩／濃縮に用いられる方法を採用することができる。例えば、リサーチ・ディスクロージャー (Research Disclosure) No. 10208 (1972)、No. 13122 (1975) および No. 16351 (1977) に記載される方法を用いることができる。操作条件として重要な圧力差や流量は、大矢春彦著「膜利用技術ハンドブック」幸書房出版(1978)、p 275に記載の特性曲線を参考に選定することができるが、目的の有機酸銀塩の水分散物を処理する上では、粒子の凝集やカ

ブリを抑えるために最適条件を見いだす必要がある。

【0036】

限外濾過膜としては、すでにモジュールとして組み込まれた平板型、スパイラル型、円筒型、中空糸型、ホローファイバー型などが旭化成（株）、ダイセル化学（株）、（株）東レ、（株）日東電工などから市販されているが、総膜面積や洗浄性の観点より、スパイラル型もしくは中空糸型が好ましい。

限外濾過膜の素材としては、ポリスルホン、ポリフェニルスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアクリロニトリルなどがあり、モジュール形態としては、平膜、中空糸膜、チューブラー膜などが挙げられる。また、膜を透過することができる成分のしきい値の指標となる分画分子量は、用いている分散剤の分子量より決定する必要がある。本発明においては、1, 500～50, 000のものを用いることが好ましく、4, 000～50, 000のものを用いることがより好ましい。

【0037】

本発明では、反応直後の有機酸銀粒子の濃度を15～40質量%、好ましくは15～25質量%まで濃縮してから脱塩処理を行うことが好ましい。また、粒子形成後から脱塩操作が進むまでの液温は低く保つことが好ましい。これは、有機酸のアルカリ金属塩を溶解する際に用いる有機溶剤が、生成した有機酸銀粒子内に浸透している状態では、送液操作や限外濾過膜を通過する際の剪断場や圧力場によって銀核が生成しやすいからである。このため、本発明では有機酸銀粒子分散物の温度を1～30℃、好ましくは5～25℃に保ちながら限外濾過操作を行うことが望ましい。

【0038】

膜透過より損失する溶媒を補充する方法として、連続して溶媒を添加する定容式と断続的に分けて添加する回分式のいずれを採用してもよい。本発明では、脱塩処理時間が相対的に短い定容式を採用することが好ましい。こうして補充する溶媒には、イオン交換または蒸留して得られた純水（pH調整剤を含有してもよい）を用いるが、限外濾過操作中に純水希釈で脱塩操作を行なうと分散剤濃度が低下し、凝集する場合がある。このため、界面活性剤濃度をある程度のレベルに

保って凝集を抑制するために、界面活性剤を補充することが好ましい。特に、脱塩操作初期の高塩濃度雰囲気かつ、第3アルコールなどの有機溶剤が存在する間は、有機酸銀粒子が凝集しやすい状態にあるので、例えばアニオン性界面活性剤の濃度を臨界ミセル濃度の5～100倍に保つことが望ましい。具体的には、漏れ出る界面活性剤の濃度を分光吸収や液体クロマトグラフで定量し、これと同じ濃度の溶液を補充液として連続的に添加してもよいし、それよりも高い濃度の界面活性剤溶液を断続的に添加してもよい。

【0039】

また、有機酸銀塩は極めて疎水的であるために、送液操作や限外濾過膜を通過する際の剪断場や圧力場によって著しく凝集が進行してしまうことがある。さらに、脱塩操作初期の高いイオン強度雰囲気下では、有機酸銀塩粒子の表面電荷が遮蔽され、さらに凝集しやすい状態となる。この状態を緩和するために、例えばアニオン性界面活性剤をあらかじめ添加している場合は、それとは異なるアニオン性であり8～40の炭素数からなる疎水基を有する別のイオン性界面活性剤を脱塩操作中に添加する方法を採用することができる。添加方法としては、前述の様に漏れ出る界面活性剤の濃度を分光吸収や液体クロマトグラフで定量し、これと同じ濃度の溶液を補充液として連続的に添加してもよいし、それよりも高い濃度の界面活性剤溶液を断続的に添加してもよい。

【0040】

限外濾過膜の分画分子量が不明の場合は、用いる分散剤を濾過し、透過液に漏れ出る界面活性剤の濃度より阻止率を計算してもよい。例えば界面活性剤を用いている場合、その原液濃度を C_i 、透過液に漏れ出る濃度を C_o としたとき、限外濾過膜の阻止率 R は、以下の式で定義される。

$$R = (C_i - C_o) / C_i \times 100 \quad [\%]$$

本発明の方法における阻止率は、50%未満が好ましい。

【0041】

好ましい態様によれば、限外濾過によって脱塩を行い、有機酸銀分散液の電気伝導度が低下した後、脱塩操作の完了前に例えば非イオン性高分子分散剤を添加することができる。この時の電気伝導度は、 $2,000 \mu S/cm$ 以下が好まし

い。この場合、例えばアニオン性界面活性剤を除去し、非イオン性高分子分散剤に置き換えるために、限外濾過膜を透過したアニオン性界面活性剤溶液量に対応する量の純水を加える操作、いわゆる定容希釈操作を2倍～20倍行うことが好ましい。

【0042】

さらに本発明では、脱塩進行に伴って電気伝導度が $1,000\mu\text{S}/\text{cm}$ 未満に達した後に、使用している分散剤の貧溶媒を添加しながら限外濾過操作を行うこともできる。低いイオン強度雰囲気では、粒子表面の電荷による安定化作用が発現するため、分散剤の保護作用を低下させても凝集は生じない。そればかりか、粒子間反発の増大により分散物全体の粘性が高くなり、濾過操作が困難になる。これを回避するために分散剤の貧溶媒を添加することが望ましい。

限外濾過による副生成塩除去後に、分散液をさらに限外濾過することによって濃縮することができる。特に限外濾過による副生成塩除去によって電気伝導度が $20\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上 $300\mu\text{S}/\text{cm}$ 未満に達した後に、限外濾過によって分散物濃度を好ましくは10～50重量%、より好ましくは10～30重量%に濃縮することができる。

【0043】

本発明においては、Ca、Mg、Ce、Al、Zn、Baから選ばれる金属イオンをハロゲン化物でない水溶性塩の形で添加することができる。具体的には、硝酸塩や硫酸塩の形で添加することが好ましい。Ca、Mg、Ce、Al、Zn、Baから選ばれる金属イオンの添加時期は特に限定されず、有機酸銀塩調製物の液中への添加、反応液中への事前添加、有機酸銀塩の形成中又は形成直後、あるいは塗布液調製の前後など塗布直前であればいずれの時期でもよい。添加量としては、有機酸銀塩1mol当たり $10^{-3}\sim 10^{-1}\text{mol}$ が好ましく、特に $5\times 10^{-3}\sim 5\times 10^{-2}\text{mol}$ が好ましい。

【0044】

調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態（例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態）で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁

殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。

本発明における有機酸銀塩分散物は、少なくとも有機酸銀塩と水を含むものである。有機酸銀塩と水との割合は特に限定されるものではないが、効率的な塗膜の形成を考えた場合に、安定な塗布を行うためのレオロジー特性、ならびに乾燥水分量より決まる生産スピードより決定する必要がある。有機酸銀塩の全体に占める割合は、10～50重量%であることが好ましく、特に10～30重量%であることが好ましい。

【0045】

本発明の製造方法にて調製された有機酸銀塩粒子の分散物は、水溶媒中で微細分散された後、感光性ハロゲン化銀塩水溶液と混合して熱現像感光材料の感光性画像形成層の塗布液として供給されることが好ましい。このような塗布液を用いて熱現像画像記録材料を作製するとヘイズが低く、低カブリで高感度の熱現像画像記録材料が得られる。これに対し、高圧下で高速流に変換して有機酸銀塩を微細分散する時に感光性ハロゲン化銀塩が共存していると、カブリが上昇し、感度が著しく低下する場合があるので、高圧、高速化に変換して分散される水分散液は、実質的に感光性ハロゲン化銀塩を含まないことが望ましい。また、分散媒として水ではなく、有機溶剤を用いると、ヘイズが高くなり、カブリが上昇し、感度が低下しやすくなる場合がある。一方、感光性ハロゲン化銀塩水溶液を混合する方法にかえて、分散液中の有機酸銀塩の一部を感光性ハロゲン化銀塩に変換するコンバージョン法を用いると感度が低下する場合がある。

【0046】

熱現像画像記録材料、特に熱現像感光材料の製造に用いることができる有機酸銀塩の形状としては特に制限はないが、りん片状粒子、針状粒子、棒状粒子、平板状粒子が挙げられる。なかでもりん片状の有機酸銀塩が好ましい。本明細書において、りん片状の有機酸銀塩とは、次のようにして定義する。有機酸銀塩を電子顕微鏡で観察し、有機酸銀塩粒子の形状を直方体と近似し、この直方体の辺を一番短かい方から a 、 b 、 c とした (c は b と同じであってもよい。) とき、短い方の数値 a 、 b で計算し、次のようにして x を求める。

$$x = b / a$$

このようにして 2 0 0 個程度の粒子について x を求め、その平均値 x (平均) としたとき、 x (平均) ≥ 1.5 の関係を満たすものをりん片状とする。好ましくは $30 \geq x$ (平均) ≥ 1.5 、より好ましくは $20 \geq x$ (平均) ≥ 2.0 である。因みに針状とは $1 \leq x$ (平均) < 1.5 である。

りん片状粒子において、 a は b と c を辺とする面を主平面とした平板状粒子の厚さとみることができる。 a の平均は $0.01 \mu\text{m} \sim 0.23 \mu\text{m}$ が好ましく、 $0.1 \mu\text{m} \sim 0.20 \mu\text{m}$ がより好ましい。 c/b の平均は好ましくは $1 \sim 6$ 、より好ましくは $1.05 \sim 4$ 、さらに好ましくは $1.1 \sim 3$ 、特に好ましくは $1.1 \sim 2$ である。

【0047】

本発明の方法により調製され、熱現像画像記録材料の調製に用いる有機酸銀塩粒子の球相当径は $0.1 \mu\text{m} \sim 0.8 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.1 \mu\text{m} \sim 0.6 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。また、粒子の長辺/短辺が $1 \sim 4$ であることが好ましく、 $1 \sim 3$ であることが更に好ましく、 $1 \sim 2$ であることが特に好ましい。また、粒子のアスペクト比（主平面の粒子サイズ（円相当直径）/粒子の厚さ）は、 $2 \sim 30$ であることが好ましく、 $2 \sim 15$ あることが更に好ましい。また、粒子の厚さが $0.01 \mu\text{m} \sim 0.20 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $0.01 \mu\text{m} \sim 0.15 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。以上の要件を満たした粒子を全粒子の投影面積の $30\% \sim 100\%$ 含むことが特徴であり、 $50\% \sim 100\%$ 含むことが更に好ましく、 $70\% \sim 100\%$ 含むことが特に好ましい。

【0048】

有機酸銀塩の粒子サイズ分布は、できるだけ単分散であることが好ましい。粒子直径の標準偏差を粒子直径で割った値の 100 倍を変動係数とすると、有機酸銀塩粒子の粒子サイズの変動係数は 20% 以下が好ましく、より好ましくは 18% 以下、更に好ましくは 15% 以下である。測定方法としては、例えば、液中に分散した有機酸銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積荷重平均直径）を得る（いわゆる動的光散乱法）ことができる。

【0049】

有機酸銀塩固体微粒子分散物の粒子サイズ（体積加重平均直径）は、例えば液中に分散した固体微粒子分散物にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積加重平均直径）から求めることができる。平均粒子サイズ $0.05\ \mu\text{m} \sim 10.0\ \mu\text{m}$ の固体微粒子分散物が好ましい。より好ましくは平均粒子サイズ $0.1\ \mu\text{m} \sim 5.0\ \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは平均粒子サイズ $0.1\ \mu\text{m} \sim 2.0\ \mu\text{m}$ である。

【0050】

次に本発明の方法を実施するのに適した有機酸銀塩粒子の調製装置について、具体的に説明する。

本発明の調製装置は、銀イオン含有溶液を密閉混合手段に供給する第1供給手段；有機酸アルカリ金属塩含有液を密閉混合手段に供給する第2供給手段；水、または水と有機溶剤との混合物を密閉混合手段に供給する第3供給手段；前記第1供給手段、前記第2供給手段および前記第3供給手段からの供給物を混合して有機酸銀塩粒子含有液を生成する密閉混合手段；生成された有機酸銀塩粒子含有液を密閉混合手段より排出し収納する収納手段；収納手段中の有機酸銀塩粒子含有液を収納手段から限外濾過工程に供給する第4供給手段；および有機酸銀塩粒子含有液から副生成塩を限外濾過により除去する精製手段を有することを特徴とする。

図1は、この調整装置の具体的態様を示した図である。図中、添加成分1用タンク1に銀イオン含有溶液を入れ、添加成分2用タンク2に有機酸アルカリ金属塩含有液を入れ、添加成分3用タンク3には反応溶媒を入れる。各液はそれぞれタンク内で調製してもよいし、タンク外であらかじめ調製したうえでタンクに注入したものであってもよい。各液は、それぞれポンプ4、5、6により密閉混合手段10中に導かれる。このとき、流量計7、8、9により各液の流量を計測して制御する。密閉混合手段10に導かれた各液は、密閉混合手段中で混合され、生成液用タンク11に導かれる。生成液用タンク11中の液は、さらに限外濾過工程循環用ポンプ12により限外濾過モジュール13に導入され、限外濾過工程に付される。このとき、流量計14により、透過水を計測する。限外濾過を経た分散液は生成液用タンク11に戻される。

【 0 0 5 1 】

本発明は、上記装置とは別に、銀イオン含有溶液を密閉混合手段に供給する第 1 供給手段；有機酸アルカリ金属塩含有液を密閉混合手段に供給する第 2 供給手段；前記第 1 供給手段、前記第 2 供給手段および後記第 3 供給手段からの供給物を混合して有機酸銀塩粒子含有液を生成する密閉混合手段；生成された有機酸銀塩粒子含有液を密閉混合手段より排出し収納する収納手段；前記生成された有機酸銀塩粒子含有液の少なくとも一部を前記密閉混合手段に再供給する第 3 供給手段；収納手段中の有機酸銀塩粒子含有液を収納手段から限外濾過工程に供給する第 4 供給手段；および有機酸銀塩粒子含有液から副生成塩を限外濾過により除去する精製手段を有することを特徴とする有機酸銀塩粒子の調製装置も提供する。

【 0 0 5 2 】

図 2 は、この調整装置の具体的態様を示した図である。図中、添加成分 1 用タンク 1 5 に銀イオン含有溶液を入れ、添加成分 2 用タンク 1 6 に有機酸アルカリ金属塩含有液を入れる。各液は、それぞれポンプ 1 7、1 8 により密閉混合手段 2 3 中に導かれる。このとき、流量計 1 9、2 0 により各液の流量を計測して制御する。密閉混合手段 2 3 に導かれた各液は、密閉混合手段中で混合され、生成液用タンク 2 4 に導かれる。生成液用タンク 2 4 中の液の一部は循環用ポンプ 2 1 により密閉混合手段 2 3 中に再供給され、流量計 2 2 でその流量が計測される。また、生成液用タンク 2 4 中の液の一部は限外濾過工程用循環用ポンプ 2 5 により限外濾過モジュール 2 6 に導入され、限外濾過工程に付される。このとき、流量計 1 4 により透過水の計測がなされ、限外濾過を経た分散液は生成液用タンク 2 4 に戻される。また、生成液用タンク 2 4 には、純水が補充され、流量計 2 8 によりその流量が計測される。

【 0 0 5 3 】

また、図 3 は調整装置の別の具体的態様を示した図である。図中、添加成分 1 用タンク 2 9 に銀イオン含有溶液を入れ、添加成分 2 用タンク 3 0 に有機酸アルカリ金属塩含有液を入れる。各液は、それぞれポンプ 3 1、3 2 により密閉混合手段 3 7 中に導かれる。このとき、流量計 3 3、3 4 により各液の流量を計測し

て制御する。密閉混合手段 3 7 に導かれた各液は、密閉混合手段中で混合され、生成液用タンク 3 8 に導かれる。生成液用タンク 3 8 中の液の一部は循環用ポンプ 3 5 により密閉混合手段 3 7 中に再供給され、流量計 3 6 でその流量が計測される。また、生成液用タンク 3 8 中の液の一部はポンプ 3 9 により限外濾過工程用タンク 4 0 に導かれる。限外濾過工程用タンク 4 0 中の分散液は、ポンプ 4 1 により限外濾過モジュール 4 2 に導入され、限外濾過工程に付される。このとき、流量計 4 3 により透過水の計測がなされ、限外濾過を経た分散液は限外濾過工程用タンク 4 0 に戻される。また、限外濾過工程用タンク 4 0 には、純水が補充され、流量計 4 4 によりその流量が計測される。

【 0 0 5 4 】

密閉混合手段から排出された反応液は収納手段としての生成液用タンクに貯留され、図 1、図 2 のようにそのタンクから直接に限外濾過装置に導いてもよいし、図 3 のように生成液用タンクとは別の限外濾過工程用タンクに貯留してから限外濾過装置に導いてもよい。図 3 のようにすれば、生成液タンクを仕込みタンクとし、限外濾過工程用タンクを熟成タンクとして使用することができる。それによって、温度上昇による熟成時間短縮が可能になるとともに、熟成中に仕込みタンクを洗浄して次の準備に入ることが可能になるため、生産性の向上につながる。また、できあがった粒子を高攪拌で碎くことがなくなるため、カブリを抑えた高性能な熱現像画像記録材料を提供することが可能になるとともに、高攪拌でなくなるので泡が少なくなり限外濾過での濾過速度を向上させることもできる。

【 0 0 5 5 】

本発明の装置を構成する密閉混合手段は、密閉式であればその詳細は特に制限されない。本発明で用いる密閉混合手段としては、例えばパドル翼、プロペラ翼、ディゾルバー、回転式ホモジナイザー等の回転型攪拌機、乳化分散機や、往復運動型攪拌機、スタティックミキサー、スルーザーミキサー等の静止型混合機、もしくはそれらの併用等のあらゆる方式が使用できる。密閉混合手段は 1 器でもよいし、複数を直列もしくは並列に配置してもよい。

液体を混合する際に、攪拌力が小さ過ぎると十分な混合が行われず、逆に攪拌力が大き過ぎると発熱やキャビテーションが起こってしまう。このため、攪

拌力には好ましい範囲がある。回転翼を有する密閉混合手段においては、回転翼の最外周部における線速度が好ましくは $1 \sim 50 \text{ m/秒}$ 、より好ましくは $1 \sim 30 \text{ m/秒}$ であり、また液体単位体積あたりの消費攪拌動力が好ましくは $0.1 \sim 10 \text{ KW/L}$ 、より好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ KW/L}$ である。また、キャビテーションを抑える手段として液体中の溶存空気を低下させたり、圧力を大気圧に対して $0.1 \sim 2 \text{ kgf/cm}^2$ 程度高める方法も採用できる。

【0056】

適当な力学的な強度を有していれば密閉混合手段の材質に特に制限はないが、銀イオン液および脂肪酸のアルカリ金属塩液ならびに使用有機溶剤に対してイナートな材質が好ましい。また、脂肪酸のアルカリ金属塩液は通常 50°C 以上の高温であるので、熱的に安定な材質を選定する必要もある。これらの条件を満足するものとして、ステンレス材料（SUS304，SUS316など）、チタンまたはチタン合金、ガラスライニング、セラミック、フッ素樹脂などで被覆した金属材料、グラスファイバーやケブラーなどのコンポジット樹脂、ポリアセタール、変性ポリフェニレンオキサイドなどのエンジニアリングプラスチックが挙げられる。

【0057】

本発明の装置を構成する密閉混合手段は、図1～3に例示する装置のように1つであってもよいし、2つ以上を並列させてもよい。2つ以上を並列させる場合には、溶液は各密閉混合手段へ等分に供給すればよい。2つの密閉混合手段を用いた装置例として、図4に示す装置を例示することができる。

図4において、添加成分1用タンク45に銀イオン含有溶液を入れ、添加成分2用タンク46に有機酸アルカリ金属塩含有液を入れる。各液は、それぞれポンプ47、48、49、50により密閉混合手段55、56中に導かれる。このとき、流量計51、52、53、54により各液の流量を計測して制御する。密閉混合手段55、56に導かれた各液は、密閉混合手段中で混合され、生成液用タンク57に導かれる。生成液用タンク57中の液の一部は循環用ポンプ58、59により密閉混合手段55、56中に再供給される。また、生成液用タンク57中の液の一部は限外濾過工程用循環用ポンプ60により限外濾過モジュール61

に導入され、限外濾過工程に付される。このとき、流量計 6 2 により透過水の計測がなされ、限外濾過を経た分散液は生成液用タンク 5 7 に戻される。また、生成液用タンク 5 7 には、純水が補充され、流量計 6 3 によりその流量が計測される。

【 0 0 5 8 】

本発明の装置では、銀イオン含有溶液と有機酸アルカリ金属塩含有液が反応した後の液温を速やかに低下させるために、密閉混合手段へ供給する銀イオン含有溶液や有機酸アルカリ金属塩含有液をあらかじめ冷却しておくことができる。また、密閉混合手段そのもの、密閉混合手段からタンクの間、または密閉混合手段以前に熱交換器を付設してもよい。冷却に用いる熱交換器に限定はない。例えば、多管円筒型熱交換器、ヒートパイプ型熱交換器、二重管式熱交換器、コイル式熱交換器、カスケード式熱交換器、プレート式熱交換器、渦巻き板式熱交換器、水冷熱交換器等を使用できる。

【 0 0 5 9 】

銀イオン含有溶液の流量計としては、計測誤差が 1 % 未満かつ時係数が 1 秒未満の電磁流量計もしくは質量流量計を用いることができる。有機酸アルカリ金属塩含有液の流量計としては、計測誤差が 1 % 未満かつ時係数が 1 秒未満の質量流量計を用いることができる。

ポンプとしては、上記流量計の計測値よりフィードバック制御が可能なポンプ（例として、ロータリーポンプ、サニタリーポンプ、ギアポンプ、モノポンプ、プランジャーポンプ、ダイヤフラムポンプ）、もしくは定量誤差が 1 % 未満で安定した吐出量を得られるポンプ（例として、ギアポンプ、モノポンプ、プランジャーポンプ、ダイヤフラムポンプ）等が挙げられる。脈動率は 5 % 未満のものが好ましい。

【 0 0 6 0 】

本発明の調整方法で調製された有機酸銀塩を用いることのできる熱現像画像記録材料について更に説明する。

熱現像画像記録材料は、好ましくは還元可能な銀塩として上記脂肪酸銀塩と銀イオンのための還元剤をバインダーのマトリックス中に分散した画像記録層を有

している。感光性にするには、触媒活性量の光触媒（好ましくは、感光性ハロゲン化銀）をさらに用いる。また、必要により銀の色調を制御する色調剤を用いる。

有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として $0.1 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $1 \sim 3 \text{ g/m}^2$ である。

【0061】

銀イオンのための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質（好ましくは有機物質）であればよい。このような還元剤は、特開平 11-65021 号公報の段落番号 0043～0045 や、欧州特許公開第 0803764A1 号公報の 7 頁 34 行～18 頁 12 行に記載されている。

本発明において還元剤の添加量は $0.01 \sim 5.0 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.1 \sim 3.0 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましく、画像形成層を有する面の銀 1 モルに対しては 5～50 モル%含まれることが好ましく、10～40 モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤は画像記録層に含有させることが好ましい。

【0062】

本発明に用いることのできる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩臭化銀を用いることができる。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、あるいは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。

【0063】

感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており、例えば、リサーチディスクロージャー 1978 年 6 月の第 17029 号、および米国特許第 3,700,458 号明細書に記載されている方法を用いることができる。

感光性ハロゲン化銀の添加量は、熱現像画像記録材料 1 m^2 あたりの塗布銀量で示して、 $0.03 \sim 0.6 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $0.05 \sim 0.4 \text{ g/m}^2$ であることがさらに好ましく、 $0.1 \sim 0.4 \text{ g/m}^2$ であることが最も

好ましい。

【0064】

有機銀塩を含有する層のバインダーはいかなるポリマーであってもよく、好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、天然樹脂やポリマー及びコポリマー、合成樹脂やポリマー及びコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば、ゼラチン類、ゴム類、ポリ（ビニルアルコール）類、ヒドロキシエチルセルロース類、セルロースアセテート類、セルロースアセテートブチレート類、ポリ（ビニルピロリドン）類、カゼイン、デンプン、ポリ（アクリル酸）類、ポリ（メチルメタクリル酸）類、ポリ（塩化ビニル）類、ポリ（メタクリル酸）類、スチレンー無水マレイン酸共重合体類、スチレンーアクリロニトリル共重合体類、スチレンーブタジエン共重合体類、ポリ（ビニルアセタール）類（例えば、ポリ（ビニルホルマール）及びポリ（ビニルブチラール））、ポリ（エステル）類、ポリ（ウレタン）類、フェノキシ樹脂、ポリ（塩化ビニリデン）類、ポリ（エポキシド）類、ポリ（カーボネート）類、ポリ（酢酸ビニル）類、ポリ（オレフィン）類、セルロースエステル類、ポリ（アミド）類がある。バインダーは、水又は有機溶媒またはエマルションから被覆形成してもよい。

熱現像画像記録材料の画像形成層の全バインダー量は $0.2 \sim 30 \text{ g/m}^2$ であることが好ましく、 $1 \sim 15 \text{ g/m}^2$ であることがより好ましい。

【0065】

熱現像画像記録材料に適用できるその他の素材や構成については、特開平10-62899号公報、特開平10-268465号公報、特開平11-52509号公報、特開平11-352625号公報、特開平11-352626号公報、特開平11-352627号公報、特開平11-349591号公報、特開2000-7683号公報、特開2000-72711号公報、欧州特許公開第0803764A1号公報、欧州特許公開第0962812A1号公報等を参考にすることができる。

【0066】

【実施例】

以下に実施例および比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の

実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り適宜変更することができる。したがって、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

【0067】

<比較例1>

(従来技術の有機酸銀塩粒子分散物Aの調製)

ベヘン酸（ヘンケル社製、商品名：E d e n o r C 2 2 - 8 5 R）87.6 g、蒸留水423 ml、5 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液49.2 ml、t e r t - ブタノール120 mlを混合し、75℃にて1時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀40.4 gの水溶液206.2 ml（pH4.0）を用意し、10℃にて保温した。635 mlの蒸留水と30 mlのt e r t - ブタノールを入れた反応容器を30℃に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ93分と90分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後11分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後14分はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、2重管保温とし、外側のジャケット部に80℃の温水を循環することによって添加ノズル先端出口の液温度を75℃に保った。さらに、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側のジャケット部に8℃の冷水を循環して、添加ノズル先端出口の液温度を10℃に維持した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は、攪拌機を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに設置した。

【0068】

ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、そのままの温度で20分間攪拌放置し、25℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾過水の伝導度が50 μ S/cmになるまで水洗した。こうして有機酸銀塩を得た。得られた固形分は、乾燥させないでウェットケーキとして保管した。

乾燥固形分 1 0 0 g 相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）7.4 g および水を添加し、全体量を 3 8 5 g としてからホモキサーにて予備分散した。

次に予備分散済みの原液を分散機（商品名：マイクロフルイダイザー M110-S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製、G10Z インタラクションチャンバー使用）の圧力を 1, 7 5 0 k g / c m² に調節して、三回処理し、ベヘン酸銀分散物を得た。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタラクションチャンバーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで 1 8 °C の分散温度に設定した。

【0069】

<実施例 1>

（本発明の有機酸銀塩粒子分散物 B の調製）

図 3 に示すような設備を使って分散物 B を調製した。タンク 3 0 の中でベヘン酸（ヘンケル社製、商品名：E d e n o r C 2 2 - 8 5 R）8 7. 6 g、蒸留水 4 2 3 m l、t e r t - ブタノール 1 2 0 m l を 7 5 °C で攪拌しながら 5 m o l / L の水酸化ナトリウム水溶液 4 9. 2 m l を 5 分かけて添加した後に 6 0 分間反応させてベヘン酸ナトリウム溶液を得た。また、タンク 2 9 の中に硝酸銀 4 0. 4 g の水溶液（p H 4. 0）2 0 6. 2 m l を用意し、1 0 °C に保温した。さらに、タンク 3 8 の中には 6 0 0 m l の純水を計り込み、ポンプ 3 5 を経由して 3 7 に示すみづほ工業（株）製パイプラインミキサー L R - 1 型に通し、1 0 0 m l / 分の流速で循環した。パイプラインミキサーを 1 0, 0 0 0 r p m で攪拌しながら、3 3 のポンプを用いて先の硝酸銀水溶液を 2. 9 m l / 分の一定流量で添加し、5 秒経過後、次いで 3 2 のポンプを用いてベヘン酸ナトリウム溶液を 9. 8 m l / 分の一定流量で添加し、タンク 3 8 にストックした。ここで、タンク 3 8 のジャケットへは 1 0 °C の冷却水を 2 L / 分で供給したところ、タンク内の平均温度は 3 0 °C であった。

【0070】

ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、2 0 分間かけて 2 5 °C に降温し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）の 4 質量% 溶液を 8 5 m l 添加し

た。そのまま 20 分間攪拌しながら放置した。

その後、39 のポンプを用いて、タンク 38 からタンク 40 に得られた有機酸銀粒子含有液を移し、限外濾過装置に連続的に送液し脱塩処理を行った。限外濾過装置は、有機酸銀塩粒子分散物をストックするタンク 40、ストックされている分散物を限外濾過モジュール 42 に供給するための循環ポンプ 41 から基本的に構成され、補充純水計測用流量計 44、透過水計測用流量計 43 を有している。使用した膜モジュールは、中空糸タイプの旭化成（株）製 ACP-1050 で、分画分子量 13,000、送液流量は 6 l / 分、モジュール前後の圧力差は $1.0 \text{ kg} / \text{cm}^2$ として、純水補充による定容濾過を実施した。このとき定容希釈倍率は 5 倍とし、その後、純水の補充を停止した。このときの電気伝導度は $100 \mu \text{S} / \text{cm}$ であった。その後さらに、26 質量%まで濃縮した。固形分濃度の測定には京都電子社製デジタル比重計 DA-300 型を用い、最終的には絶乾質量より検定した。

【0071】

<比較例 2>

（従来技術の有機酸銀塩粒子分散物 C の調製）

ベヘン酸（ヘンケル社製、商品名：E d e n o r C 2 2 - 8 5 R）87.6 g、蒸留水 423 ml、5 mol / L の水酸化ナトリウム水溶液 49.2 ml、tert-ブタノール 120 ml を混合し、75℃にて 1 時間攪拌し反応させ、ベヘン酸ナトリウム溶液を得た。別に、硝酸銀 40.4 g の水溶液 206.2 ml（pH 4.0）を用意し、10℃にて保温した。635 ml の蒸留水と 30 ml の tert-ブタノールを入れた反応容器を 30℃に保温し、攪拌しながら先のベヘン酸ナトリウム溶液の全量と硝酸銀水溶液の全量を流量一定でそれぞれ 93 分と 90 分かけて添加した。このとき、硝酸銀水溶液添加開始後 11 分間は硝酸銀水溶液のみが添加されるようにし、そのあとベヘン酸ナトリウム溶液を添加開始し、硝酸銀水溶液の添加終了後 14 分はベヘン酸ナトリウム溶液のみが添加されるようにした。このとき、反応容器内の温度は 30℃とし、液温度が一定になるように外温コントロールした。また、ベヘン酸ナトリウム溶液の添加系の配管は、2 重管保温とし、外側のジャケット部に 80℃の温水を循環することによ

って添加ノズル先端出口の液温度が75℃に保たれた。さらに、硝酸銀水溶液の添加系の配管は、2重管の外側のジャケット部に8℃の冷水を循環して、添加ノズル先端出口の液温度を10℃に維持した。ベヘン酸ナトリウム溶液の添加位置と硝酸銀水溶液の添加位置は、攪拌機を中心として対称的な配置とし、また反応液に接触しないような高さに設置した。

【0072】

ベヘン酸ナトリウム溶液を添加終了後、20分間かけて25℃に降温し、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）の4質量%溶液を85ml添加した。そのまま20分間攪拌しながら放置した。

得られた有機酸銀仕込液を有機酸銀塩粒子分散物Bと同じ方法で限外濾過装置に連続的に送液し脱塩処理を行った。

電気電導度が $100\mu\text{S}/\text{cm}$ に低下したところで、純水の補充を止め、濃縮操作に入ったが、固形分濃度が16質量%に達した時点で濾過モジュール入口圧力が膜の耐圧 $3\text{kgf}/\text{cm}^2$ に達したため濃縮終点とした。固形分濃度の測定には京都電子社製デジタル比重計DA-300型を用い、最終的には絶乾質量より検定した。

【0073】

<実施例2>

（本発明の有機酸銀塩粒子分散物Dの調製）

図2に示すような設備を使って分散物Bを調製した。タンク16の中でベヘン酸（ヘンケル社製、商品名：Edenor C22-85R）87.6g、蒸留水423ml、tert-ブタノール120mlを75℃で攪拌しながら5mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液49.2mlを5分かけて添加した後に60分間反応させてベヘン酸ナトリウム溶液を得た。また、タンク15の中に硝酸銀40.4gの水溶液（pH4.0）206.2mlを用意し、10℃に保温した。さらに、タンク24の中には600mlの純水を計り込み、ポンプ21を経由して23に示すみづほ工業（株）製パイプラインミキサーLR-1型に通し、100ml/分の流速で循環した。パイプラインミキサーを10,000rpmで攪拌しながら、17のポンプを用いて先の硝酸銀水溶液を2.9ml/分の一定流

量で添加し、5秒経過後、次いで18のポンプを用いてベヘン酸ナトリウム溶液を9.8ml/分の一定流量で添加し、タンク24にストックした。20分経過後、ポリビニルアルコール（商品名：PVA-217）の4質量%溶液85mlを10分かけて添加した。ここで、タンク24のジャケットへは10℃の冷却水を2L/分で供給したところ、タンク内の平均温度は30℃であった。

【0074】

ポリビニルアルコール溶液を添加終了した5分後、限外濾過装置に連続的に送液し脱塩処理を開始した。

限外濾過装置は、有機酸銀塩粒子分散物をストックするタンク24、ストックされている分散物を限外濾過モジュール26に供給するための循環ポンプ25から基本的に構成され、補充純水計測用流量計28、透過水計測用流量計27を有している。使用した膜モジュールは、中空糸タイプの旭化成（株）製ACP-1050で、分画分子量13,000、送液流量は6L/分、モジュール前後の圧力差は1.0kg/cm²として、純水補充による定容濾過を実施した。このとき定容希釈倍率は5倍とし、その後、純水の補充を停止した。このときの電気伝導度は100μS/cmであった。その後さらに、26質量%まで濃縮した。固形分濃度の測定には京都電子社製デジタル比重計DA-300型を用い、最終的には絶乾質量より検定した。

【0075】

<実施例3>

（本発明の有機酸銀塩粒子分散物Eの調製）

高分子分散剤をポリビニルアルコールからポリビニルピロリドン（GAF Corporation社製、商品名：PVPK-30）に変更した以外は、有機酸銀塩粒子分散物Bとまったく同じ方法で、有機酸銀塩粒子分散物Eを調製した。

【0076】

<実施例4>

（本発明の有機酸銀塩粒子分散物Fの調製）

高分子分散剤をポリビニルアルコールからヒドロキシエチルセルロース（ダイセル化学社製、商品名：SP550）に変更した以外は、有機酸銀塩粒子分散物

Bとまったく同じ方法で、有機酸銀塩粒子分散物 E を調製した。

【 0 0 7 7 】

表 1 に有機酸銀塩粒子分散物 A ～ F の調製条件をまとめた。

【 0 0 7 8 】

【 表 1 】

	有機酸銀 分散物	調整方法	分散剤 の種類	粒子サイズ		濾過速度 (L/m ² h)		到達固形分濃度 (質量%)
				平均 (μm)	変動係数 (%)	定容希釈時	濃縮終了時	
比較例 1	A	タンク添加混合+吸引濾過・水洗+分散	PVA	0.62	16	—	—	—
実施例 1	B	密閉式混合+反応終了後に限外ろ過	PVA	0.37	17	26	13	26
比較例 2	C	タンク添加混合+反応終了後に限外ろ過	PVA	6.09	48	13	5	16
実施例 2	D	密閉式混合+反応中に限外ろ過開始	PVA	0.58	20	29	14	26
実施例 3	E	密閉式混合+反応終了後に限外ろ過	PVP	0.46	22	23	11	26
実施例 4	F	密閉式混合+反応終了後に限外ろ過	HEC	0.51	22	21	10	26

(注) PVA: ポリビニルアルコール、PVP: ポリビニルピロリドン、HEC: ヒドロキシエチルセルロース

【 0 0 7 9 】

従来技術で調製した有機酸銀塩粒子分散物 A に比較し、本発明の方法により調製した有機酸銀塩粒子分散物 B は、粒子がより微細であった。このような微細な粒子を、吸引濾過・水洗、分散という煩雑な工程を経ずに調製し得ることから、本発明の方法が生産性の高い好ましい方法であることが示された。

一方、従来技術で調製した有機酸銀塩粒子分散物 C は一次粒子が著しく凝集した分散液であり、調製後に行った限外濾過時の濾過速度が遅かった。また、濃縮操作時の圧力上昇により所定の固形分濃度の分散物を得ることができなかった。これに対して本発明の方法により調製した有機酸銀塩粒子分散物 D ～ F は濾過速度が速くて、所望の固形分濃度の分散物を容易に得ることができた。

【 0 0 8 0 】

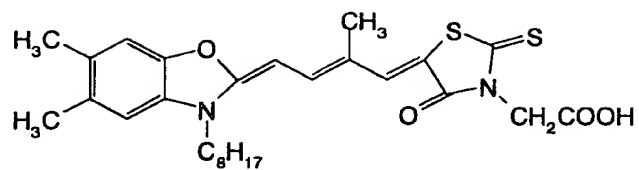
< 実施例 5 > 熱現像画像記録材料の作製

使用した化合物の構造を下記に示す。

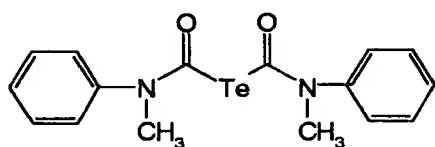
【 0 0 8 1 】

【化 1】

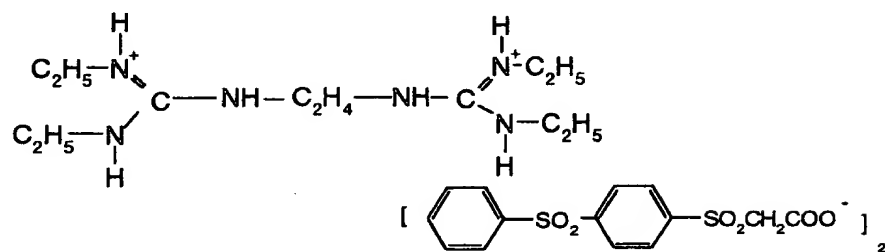
分光増感色素 A



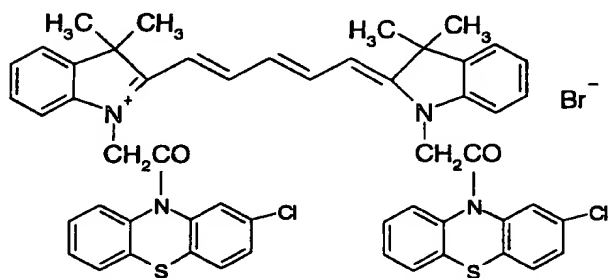
テルル増感剤 B



塩基プレカーサー化合物 1 1



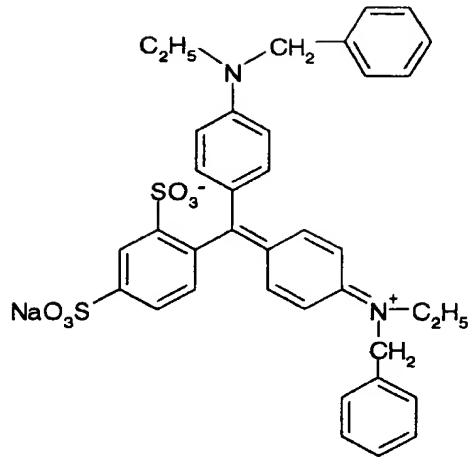
シアニン染料化合物 1 3



【0082】

【化 2】

青色染料化合物 1 4



【0 0 8 3】

《下塗り P E T 支持体の作製》

(P E T 支持体の作製)

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従い、固有粘度 0.66 (フェノール/テトラクロルエタン = 6/4 (重量比) 中 25℃ で測定) のポリエチレンテレフタレートを得た。これをペレット化した後、130℃ で 4 時間乾燥し、300℃ で溶融後 T 型ダイから押し出して急冷し、熱固定後の膜厚が 175 μm になるような厚みの未延伸フィルムを作成した。

これを、周速の異なるロールを用いて 110℃ で 3.3 倍に縦延伸し、ついでテンターを用いて 130℃ で 4.5 倍に横延伸した。この後、240℃ で 20 秒間熱固定後、同じ温度で横方向に 4% 緩和した。この後テンターのチャック部をスリットした後、両端にナール加工を行い、4 kg/cm^2 で巻き取り、厚み 175 μm のロール状の P E T 支持体を得た。

【0 0 8 4】

(表面コロナ処理)

ピラー社製ソリッドステートコロナ処理機 6KVA モデルを用い、支持体の両面を室温下において 20m/分 で処理した。この時の電流、電圧の読み取り値から、支持体には $0.375\text{kV} \cdot \text{A} \cdot \text{分}/\text{m}^2$ の処理がなされていることがわかった。この時の処理



周波数は9.6kHz、電極と誘電体ロールのギャップクリアランスは1.6mmであった。

【 0 0 8 5 】

(下塗り支持体の作成)

(1) 下塗層塗布液の作成

処方 1 (感光層側下塗り層用)

高松油脂(株)製 ペスレジン A-515GB (30質量%溶液)	234 g
ポリエチレングリコールモノノニルフェニルエーテル (平均エチレンオキシド数=8.5) 10質量%溶液	21.5 g
綜研化学(株)製 MP-1000 (ポリマー微粒子、平均粒径 $0.4\mu\text{m}$)	0.91g
蒸留水	744ml

【 0 0 8 6 】

処方 2 (バック面第 1 層用)

スチレン-ブタジエン共重合体ラテックス (固形分40質量%、スチレン/ブタジエン重量比=68/32)	158 g
2, 4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-S-トリアジンナトリウム塩 (8質量%水溶液)	20g
ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムの1質量%水溶液	10ml
蒸留水	854ml

【 0 0 8 7 】

処方 3 (バック面側第 2 層用)

$\text{SnO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3$ (9/1質量比、平均粒径 $0.038\mu\text{m}$ 、17質量%分散物)	84 g
ゼラチン (10質量%水溶液)	89.2 g
信越化学(株)製、メトロース TC-5 (2質量%水溶液)	8.6g
綜研化学(株)製、MP-1000	0.01g
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム (1質量%水溶液)	10ml
NaOH (1質量%)	6ml
プロキセル (ICI 社製)	1ml
蒸留水	805ml

【 0 0 8 8 】

(下塗り支持体の作成)

上記厚さ $175\text{ }\mu\text{m}$ の 2 軸延伸ポリエチレンテレフタレート支持体の両面それぞれに、上記コロナ放電処理を施した後、片面（感光性層面）に上記下塗り塗布液処方 1 をワイヤーバーでウェット塗布量が 6.6ml/m^2 （片面当たり）になるように塗布して 180°C で 5 分間乾燥し、ついでこの裏面（バック面）に上記下塗り塗布液処方 2 をワイヤーバーでウェット塗布量が 5.7ml/m^2 になるように塗布して 180°C で 5 分間乾燥し、さらに裏面（バック面）に上記下塗り塗布液処方 3 をワイヤーバーでウェット塗布量が 7.7ml/m^2 になるように塗布して 180°C で 6 分間乾燥して下塗り支持体を作成した。

【 0 0 8 9 】

《バック面塗布液の調製》

(塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a)の調製)

塩基プレカーサー化合物 11 を 64g 、ジフェニルスルホン を 28g および花王（株）製界面活性剤デモール N 10g を蒸留水 220ml と混合し、混合液をサンドミル（ $1/4$ Gallon サンドグライNDERミル、アイメックス（株）製）を用いてビーズ分散し、平均粒子径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の塩基プレカーサー化合物の固体微粒子分散液(a)を得た。

【 0 0 9 0 】

(染料固体微粒子分散液の調製)

シアニン染料化合物 13 を 9.6g および p-ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 5.8g を蒸留水 305ml と混合し、混合液をサンドミル（ $1/4$ Gallon サンドグライNDERミル、アイメックス（株）製）を用いてビーズ分散して平均粒子径 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ の染料固体微粒子分散液を得た。

【 0 0 9 1 】

(ハレーション防止層塗布液の調製)

ゼラチン 17g 、ポリアクリルアミド 9.6g 、上記塩基プレカーサーの固体微粒子分散液(a) 70g 、上記染料固体微粒子分散液 56g 、単分数ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒子サイズ $8\text{ }\mu\text{m}$ 、粒径標準偏差 0.4 ） 1.5g 、ベンゾイソチアゾリオン 0.03g 、ポリエチレンスルホン酸ナトリウム 2.2g 、青色染料化合物 14 を 0.2g 、

水を844ml混合し、ハレーション防止層塗布液を調製した。

【 0 0 9 2 】

(バック面保護層塗布液の調製)

容器を40℃に保温し、ゼラチン50g、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム0.2g、N,N-エチレンビス(ビニルスルホンアセトアミド)2.4g、t-オクチルフェノキシエトキシエタンスルホン酸ナトリウム1g、ベンゾイソチアゾリノン30mg、N-パーフルオロオクチルスルフォニル-N-プロピルアラニンカリウム塩37mg、ポリエチレングリコールモノ(N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル)エーテル[エチレンオキサイド平均重合度15]0.15g、 $C_8F_{17}SO_3K$ 32mg、 $C_8F_{17}SO_2N(C_3H_7)(CH_2CH_2O)_4(CH_2)_4-SO_3Na$ 64mg、アクリル酸/エチルアクリレート共重合体(共重合重量比5/95) 8.8g、エアロゾール0T(アメリカンサイアナミド社製) 0.6g、流動パラフィン乳化物を流動パラフィンとして1.8g、水を950ml混合してバック面保護層塗布液とした。

【 0 0 9 3 】

《ハロゲン化銀乳剤1の調製》

蒸留水1421mlに1質量%臭化カリウム溶液3.1mlを加え、さらに0.5モル/L濃度の硫酸を3.5ml、フタル化ゼラチン31.7gを添加した液をステンレス製反応壺中で攪拌しながら、34℃に液温を保ち、硝酸銀22.22gに蒸留水を加え95.4mlに希釈した溶液Aと臭化カリウム15.9gを蒸留水にて容量97.4mlに希釈した溶液Bを一定流量で45秒間かけて全量添加した。その後、3.5質量%の過酸化水素水溶液を10ml添加し、さらにベンツイミダゾールの10質量%水溶液を10.8ml添加した。さらに、硝酸銀51.86gに蒸留水を加えて317.5mlに希釈した溶液Cと臭化カリウム45.8gを蒸留水にて容量400mlに希釈した溶液Dを、溶液Cは一定流量で20分間かけて全量添加し、溶液DはpAgを8.1に維持しながらコントロールダブルジェット法で添加した。銀1モル当たり 1×10^{-4} モルになるよう六塩化イリジウム(III)酸カリウム塩を溶液Cおよび溶液Dを添加しはじめてから10分後に全量添加した。また、溶液Cの添加終了の5秒後に六シアン化鉄(II)カリウム水溶液を銀1モル当たり 3×10^{-4} モル全量添加した。0.5モル/L濃度の硫酸を用いてpHを3.8に調製し、攪拌を止め、沈降/脱塩/水洗工程をおこなった。1モル/L濃度の水酸化ナトリ

ウムを用いてpH5.9に調製し、pAg8.0のハロゲン化銀分散物を作成した。

【0094】

上記ハロゲン化銀分散物を攪拌しながら38℃に維持して、0.34質量%の1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オンのメタノール溶液を5ml加え、40分後に分光増感色素Aのメタノール溶液を銀1モル当たり 1×10^{-3} モル加え、1分後に47℃に昇温した。昇温の20分後にベンゼンチオスルホン酸ナトリウムをメタノール溶液で銀1モルに対して 7.6×10^{-5} モル加え、さらに5分後にテルル増感剤Bをメタノール溶液で銀1モル当たり 1.9×10^{-4} モル加えて91分間熟成した。N,N'-ジヒドロキシ-N'-ジエチルメラミンの0.8質量%メタノール溶液1.3mlを加え、さらに4分後に、5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾールをメタノール溶液で銀1モル当たり 3.7×10^{-3} モルおよび1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールをメタノール溶液で銀1モルに対して 4.9×10^{-3} モル添加して、ハロゲン化銀乳剤1を作成した。

調製できたハロゲン化銀乳剤中の粒子は、平均球相当径 $0.046 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%の純臭化銀粒子であった。粒子サイズ等は、電子顕微鏡を用い1000個の粒子の平均から求めた。この粒子の[100]面比率は、クベルカムンク法を用いて80%と求められた。

【0095】

《ハロゲン化銀乳剤2の調製》

ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温34℃を49℃に変更し、溶液Cの添加時間を30分にして、六シアノ鉄(II)カリウムを除去した以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤2の調製を行った。ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿／脱塩／水洗／分散を行った。さらに分光増感色素Aの添加量を銀1モル当たり 7.5×10^{-4} モル、テルル増感剤Bの添加量を銀1モル当たり 1.1×10^{-4} モル、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを銀1モルに対して 3.3×10^{-3} モルに変えた以外は乳剤1と同様にして分光増感、化学増感および5-メチル-2-メルカプトベンゾイミダゾール、1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールの添加を行い、ハロゲン化銀乳剤2を得た。ハロゲン化銀乳剤2の乳剤粒子は、平均球相当径 $0.080 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体

粒子であった。

【0096】

《ハロゲン化銀乳剤3の調製》

ハロゲン化銀乳剤1の調製において、粒子形成時の液温34℃を27℃に変更する以外は同様にして、ハロゲン化銀乳剤3の調製を行った。また、ハロゲン化銀乳剤1と同様に沈殿／脱塩／水洗／分散を行った。分光増感色素Aを固体分散物(ゼラチン水溶液)で添加量を銀1モル当たり 6×10^{-3} モル、テルル増感剤Bの添加量を銀1モル当たり 5.2×10^{-4} モルに変えた以外は乳剤1と同様にして、ハロゲン化銀乳剤3を得た。ハロゲン化銀乳剤3の乳剤粒子は、平均球相当径 $0.038 \mu\text{m}$ 、球相当径の変動係数20%の純臭化銀立方体粒子であった。

【0097】

《塗布液用混合乳剤Aの調製》

ハロゲン化銀乳剤1を70質量%、ハロゲン化銀乳剤2を15質量%、ハロゲン化銀乳剤3を15質量%溶解し、ベンゾチアゾリウムヨーダイドを1質量%水溶液にて銀1モル当たり 7×10^{-3} モル添加した。

【0098】

《還元剤錯体の25質量%分散物の調製》

2,2-メチレンビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)とトリフェニルホスフィンオキシドの1:1錯体10kgと変性ポリビニルアルコール(クラレ(株)製、ポパールMP203)の20質量%水溶液10kgに、水16kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2:アイメックス(株)製)にて3時間30分分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて還元剤の濃度が25質量%になるように調製し、還元剤錯体分散物を得た。こうして得た還元剤錯体分散物に含まれる還元剤錯体粒子はメジアン径 $0.46 \mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0 \mu\text{m}$ 以下であった。得られた還元剤錯体分散物は孔径 $10.0 \mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにて濾過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0099】

《メルカプト化合物の10質量%分散物の調製》

1-フェニル-2-ヘプチル-5-メルカプト-1,3,4-トリアゾールを5kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製ポバールMP203）の20質量%水溶液5kgに、水8.3kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス(株)製)にて6時間分散したのち、水を加えてメルカプト化合物の濃度が10質量%になるように調製し、メルカプト分散物を得た。こうして得たメルカプト化合物分散物に含まれるメルカプト化合物粒子はメジアン径 $0.40\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られたメルカプト化合物分散物は孔径 $10.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにて濾過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、使用直前に再度孔径 $10\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにて濾過した。

【0100】

《有機ポリハロゲン化合物の26質量%分散物-1の調製》

トリブロモメチルフェニルスルホン5kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製ポバールMP203）の20質量%水溶液5kgと、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液213gと、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が26質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにて濾過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。また、収納後、使用までは 10°C 以下で保管した。

【0101】

《有機ポリハロゲン化合物の25質量%分散物-2調製》

トリブロモメチル-3-ペンタノイルアミノフェニルスルホン5kgと変性ポリビニルアルコール（クラレ(株)製ポバールMP203）の20質量%水溶液2.5kgと、ト

リイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液213gと、水10kgを添加して、良く混合してスラリーとした。このスラリーをダイヤフラムポンプで送液し、平均直径0.5mmのジルコニアビーズを充填した横型サンドミル(UVM-2: アイメックス(株)製)にて5時間分散したのち、ベンゾイソチアゾリノンナトリウム塩0.2gと水を加えて有機ポリハロゲン化合物の濃度が25質量%になるように調製し、有機ポリハロゲン化合物分散物を得た。こうして得た有機ポリハロゲン化合物分散物に含まれる有機ポリハロゲン化合物粒子はメジアン径 $0.41\mu\text{m}$ 、最大粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以下であった。得られた有機ポリハロゲン化合物分散物は孔径 $3.0\mu\text{m}$ のポリプロピレン製フィルターにて濾過を行い、ゴミ等の異物を除去して収納した。

【0102】

《フタラジン化合物の5質量%溶液の調製》

8Kgのクラレ(株)製変性ポリビニルアルコールMP203を水174.57Kgに溶解し、次いでトリイソプロピルナフタレンスルホン酸ナトリウムの20質量%水溶液3.15Kgと6-イソプロピルフタラジンの70質量%水溶液14.28Kgを添加し、6-イソプロピルフタラジンの5質量%液を調製した。

【0103】

《顔料の20質量%分散物の調製》

C.I.Pigment Blue 60を64gと花王(株)製デモールNを6.4gに水250gを添加し良く混合してスラリーとした。平均直径0.5mmのジルコニアビーズ800gを用意してスラリーと一緒にベッセルに入れ、分散機(1/4Gサンドグラインダーミル: アイメックス(株)製)にて25時間分散し顔料分散物を得た。こうして得た顔料分散物に含まれる顔料粒子は平均粒径 $0.21\mu\text{m}$ であった。

【0104】

《SBRラテックス40質量%の調製》

限外濾過(UF)精製したSBRラテックスは以下のように得た。

下記のSBRラテックスを蒸留水で10倍に希釈したものをUF-精製用モジュールFS03-FC-FUY03A1(ダイセン・メンブレン・システム(株))を用いてイオン伝導度が1.5mS/cmになるまで希釈精製し、三洋化成(株)製サンデット-BLを0.22質量%に

なるよう添加した。さらにNaOHとNH₄OHを用いてNa⁺イオン：NH₄⁺イオン=1:2.3（モル比）になるように添加し、pH8.4に調製した。この時のラテックス濃度は40質量%であった。

(SBRラテックス：-St(71)-Bu(26)-AA(3)-のラテックス)

平均粒径0.1 μ m、濃度45質量%、25℃60%RHにおける平衡含水率0.6質量%、イオン伝導度4.2mS/cm(イオン伝導度の測定は東亜電波工業(株)製伝導度計CM-30S使用し、ラテックス原液(40質量%)を25℃にて測定)、pH8.2

【0105】

《画像形成層塗布液の調製》

実施例1～4で調製した各有機酸銀塩粒子分散物103g、顔料の20質量%水分散物1.1g、ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の20質量%水溶液5g、上記還元剤錯体の25質量%分散物26g、有機ポリハロゲン化合物分散物-1,-2を1:3(重量比)で総量8.2g、メルカプト化合物10%分散物6.2g、限外濾過(UF)精製しpH調製したSBRラテックス(Tg:24℃)40質量%を106g、フタラジン化合物の5質量%溶液を18mlを添加し、塗布直前にハロゲン化銀混合乳剤Aを10gを良く混合した画像形成層(感光性層、乳剤層)塗布液をそのままコーティングダイへ70ml/m²となるように送液し、塗布した。

上記画像形成層塗布液の粘度は東京計器のB型粘度計で測定して、40℃(No.1ローター、60rpm)で85[mPa・s]であった。

レオメトリックスファーマーイースト株式会社製RFSフルードスペクトロメーターを使用した25℃での塗布液の粘度は剪断速度が0.1、1、10、100、1000[1/秒]においてそれぞれ1500、220、70、40、20[mPa・s]であった。

【0106】

《画像形成層面中間層塗布液の調製》

ポリビニルアルコールPVA-205(クラレ(株)製)の10質量%水溶液772g、顔料の20質量%分散物5.3g、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体(共重合重量比64/9/20/5/2)ラテックス27.5質量%液226gにエアロゾール0T(アメリカンサイアナミド社製)の5質量%水溶液を2ml、フタル酸二アンモニウム塩の20質量%水溶液を10.5ml、総

量880gになるように水を加え、pHが7.5になるようにNaOHで調製して中間層塗布液とし、 $10\text{ml}/\text{m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No.1ローター、60rpm）で21 [mPa・s] であった。

【0107】

《画像形成層面保護層第1層塗布液の調製》

イナートゼラチン64gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合重量比64/9/20/5/2）ラテックス27.5質量%液80g、フタル酸の10質量%メタノール溶液を23ml、4-メチルフタル酸の10質量%水溶液23ml、0.5モル/L濃度の硫酸を28ml、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5質量%水溶液を5ml、フェノキシエタノール0.5g、ベンゾイソチアゾリノン0.1gを加え、総量750gになるように水を加えて塗布液とし、4質量%のクロムみょうばん26mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを $18.6\text{ml}/\text{m}^2$ になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃（No.1ローター、60rpm）で17 [mPa・s] であった。

【0108】

《画像形成層面保護層第2層塗布液の調製》

イナートゼラチン80gを水に溶解し、メチルメタクリレート/スチレン/ブチルアクリレート/ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸共重合体（共重合重量比64/9/20/5/2）ラテックス27.5質量%液102g、N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピルアラニンカリウム塩の5質量%溶液を3.2ml、ポリエチレングリコールモノ（N-パーフルオロオクチルスルホニル-N-プロピル-2-アミノエチル）エーテル [エチレンオキシド平均重合度=15] の2質量%水溶液を32ml、エアロゾールOT（アメリカンサイアナミド社製）の5質量%溶液を23ml、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径 $0.7\mu\text{m}$ ）4g、ポリメチルメタクリレート微粒子（平均粒径 $4.5\mu\text{m}$ ）21g、4-メチルフタル酸1.6g、フタル酸4.8g、0.5モル/L濃度の硫酸44ml、ベンゾイソチアゾリノン10mgに総量650gとなるよう水を添加して、4



質量%のクロムみょうばんと0.67質量%のフタル酸を含有する水溶液445mlを塗布直前にスタチックミキサーで混合したものを表面保護層塗布液とし、 8.3ml/m^2 になるようにコーティングダイへ送液した。

塗布液の粘度はB型粘度計40℃ (No.1ローター,60rpm) で9[mPa・s]であった。

【0109】

《熱現像画像記録材料の作成》

上記下塗り支持体のバック面側に、ハレーション防止層塗布液を固体微粒子染料の固形分塗布量が 0.04g/m^2 となるように、またバック面保護層塗布液をゼラチン塗布量が 1.7g/m^2 となるように同時重層塗布し、乾燥し、バック層を作成した。

バック面と反対の面に下塗り面から画像形成層(ハロゲン化銀の塗布銀量 0.14g/m^2)、中間層、保護層第1層、保護層第2層の順番でスライドビード塗布方式にて同時重層塗布し、熱現像画像記録材料の試料を作成した。塗布乾燥条件は以下のとおりである。

塗布はスピード160m/minで行い、コーティングダイ先端と支持体との間隙を0.10～0.30mmとし、減圧室の圧力を大気圧に対して196～882Pa低く設定した。支持体は塗布前にイオン風にて除電した。

引き続きチリングゾーンにて、乾球温度10～20℃の風にて塗布液を冷却した後、無接触型搬送して、つるまき式無接触型乾燥装置にて、乾球温度23～45℃、湿球温度15～21℃の乾燥風で乾燥させた。

乾燥後、25℃で相対湿度40～60%で調湿した後、膜面を70～90℃になるように加熱した。加熱後、膜面を25℃まで冷却した。

作製された熱現像画像記録材料のマット度はベック平滑度で感光性層面側が550秒、バック面が130秒であった。また、感光層面側の膜面のpHを測定したところ6.0であった。

【0110】

《熱現像画像記録材料の評価》

実施例1～4および比較例1～2で調製した各有機酸銀塩粒子分散物を用いて製造した熱現像画像記録材料の画像形成層の塗布面状を肉眼で評価した。その結

果、実施例 1～4 で調製した各有機酸銀塩粒子分散物を用いた熱現像画像記録材料は、塗布面状が極めて良好であった。

【0 1 1 1】

【発明の効果】

本発明の方法によれば、反応した有機酸銀塩を固体として取り出し再び分散することなく、反応により生じる不要な副生成無機塩や反応に用いた有機溶媒を効率よく除去することができる。このため、本発明の方法によれば有機酸銀塩粒子の生産性を大幅に向上させることができる。また、本発明の方法と調製装置によれば、設置スペースを大幅に削減し、設備コストを抑えることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明による有機酸銀塩の調製を行うために用いられる装置の一構成例を示す模式図である。

【図 2】 本発明の有機酸銀塩の調製を行うために用いられる装置の別の構成例を示す模式図である。

【図 3】 本発明の有機酸銀塩の調製を行うために用いられる装置のさらに別の構成例を示す模式図である。

【図 4】 本発明の有機酸銀塩の調製を行うために用いられる装置のさらに別の構成例を示す模式図である。

【符号の説明】

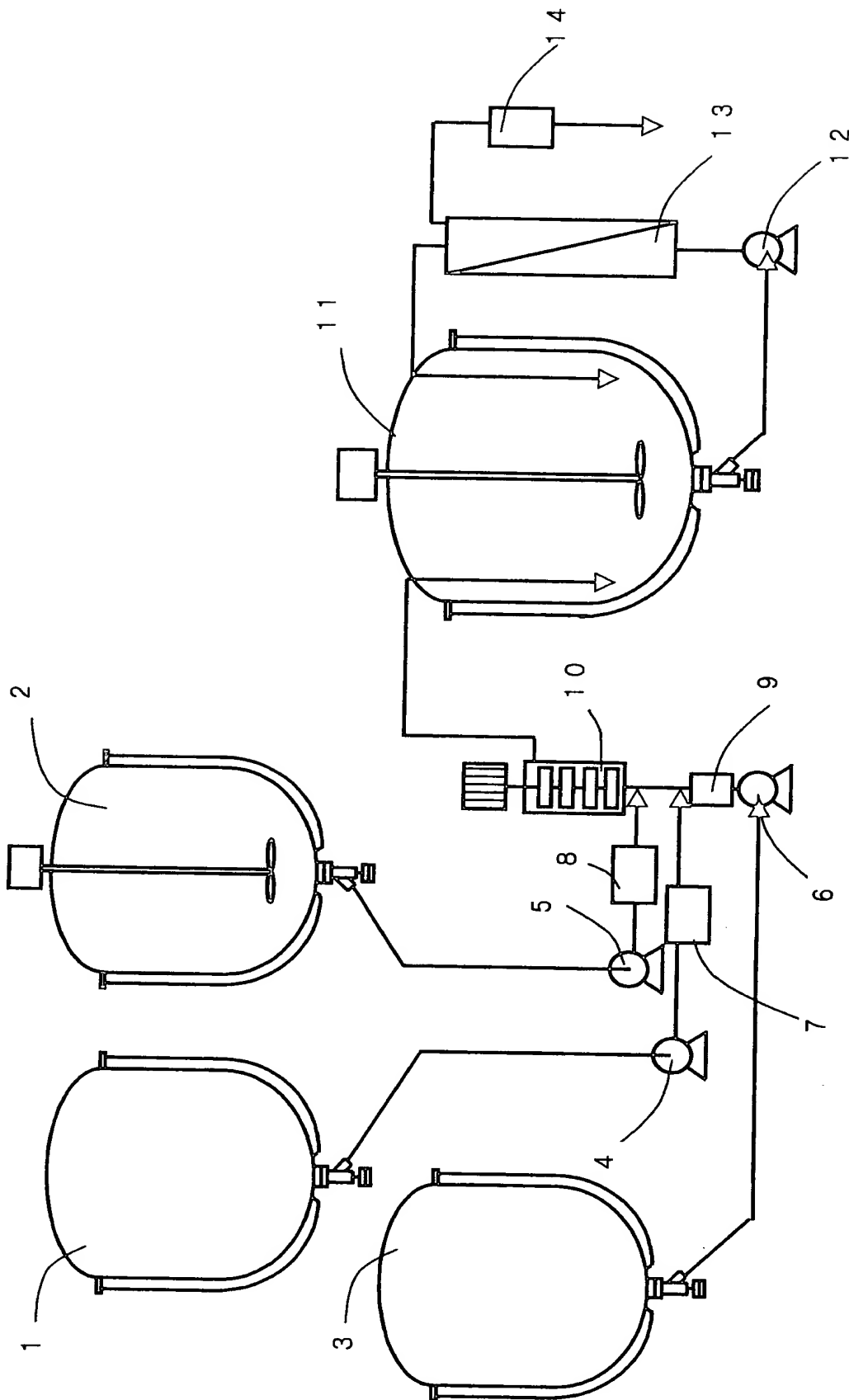
- 1、15、29、45 添加成分 1 用タンク
- 2、16、30、46 添加成分 2 用タンク
- 3 添加成分 3 用タンク
- 4、17、31、47、48 添加成分 1 用ポンプ
- 5、18、32、49、50 添加成分 2 用ポンプ
- 6、21、35、58、59 添加成分 3 用ポンプ
- 7、19、33、51、52 添加成分 1 用流量計
- 8、20、34、53、54 添加成分 2 用流量計
- 9、22、36 添加成分 3 用流量計
- 10、23、37、55、56 密閉混合手段

- 1 1、2 4、3 8、5 7 生成液用タンク
- 1 2、2 5、4 1、6 0 限外濾過工程循環用ポンプ
- 1 3、2 6、4 2、6 1 限外濾過モジュール
- 1 4、2 7、4 3、6 2 透過水計測用流量計
- 2 1、3 5、5 8、5 9 循環用ポンプ
- 2 8、4 4、6 3 補充水計測用流量計
- 3 9 移液用ポンプ
- 4 0 限外濾過工程用タンク

特 2 0 0 0 - 2 3 7 8 9 7

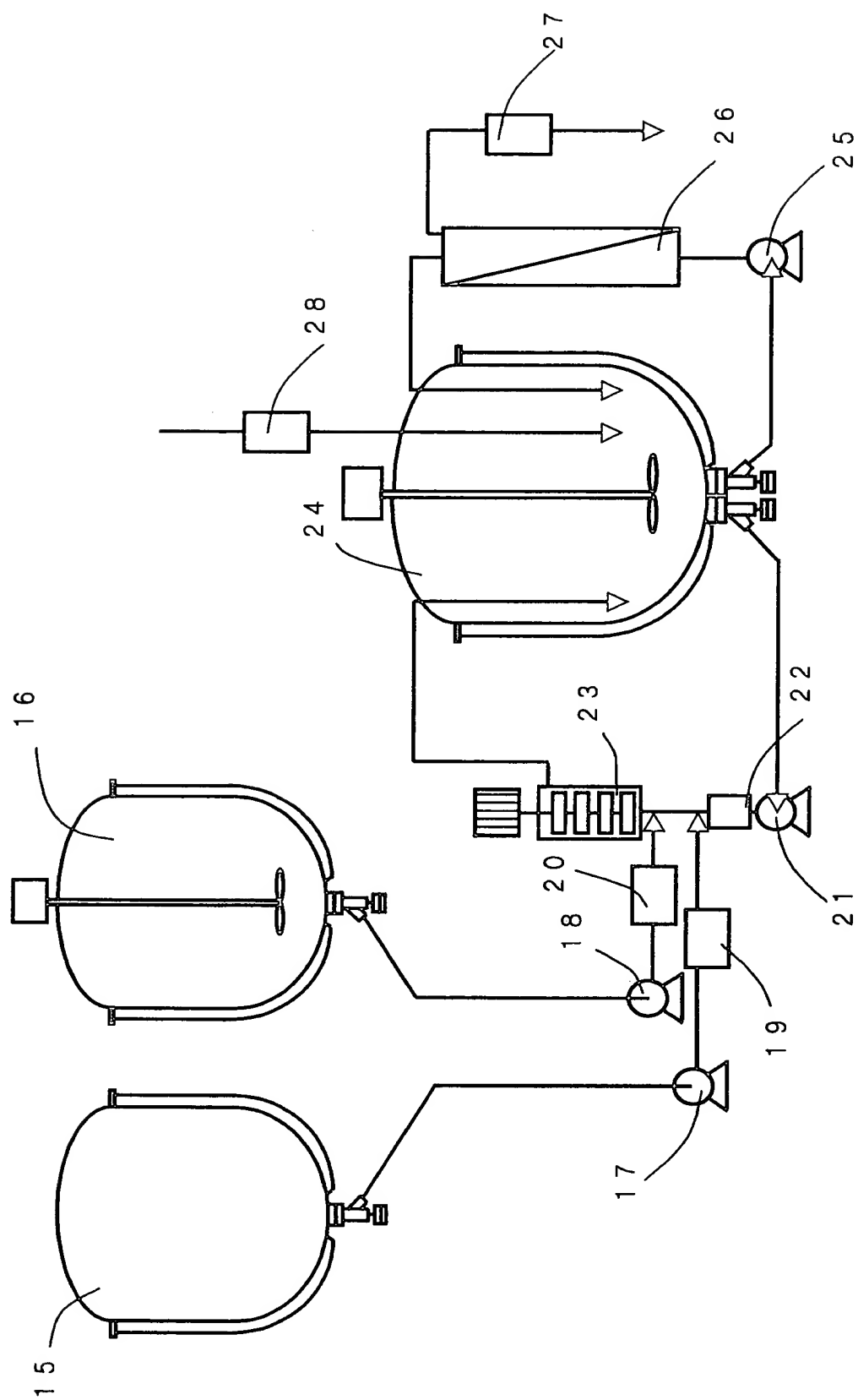
【書類名】 図面

【図 1】



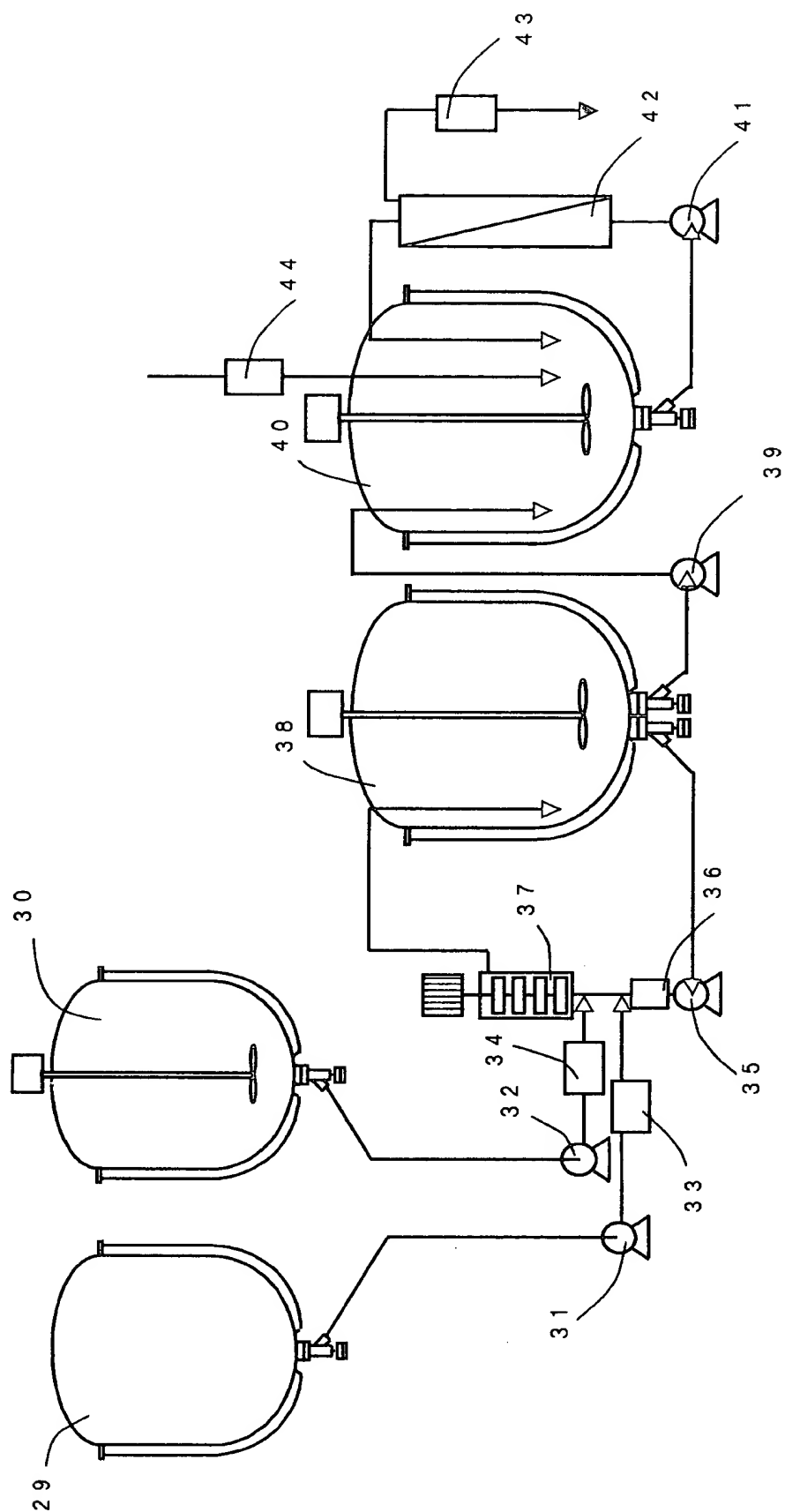
特2000-237897

【図2】

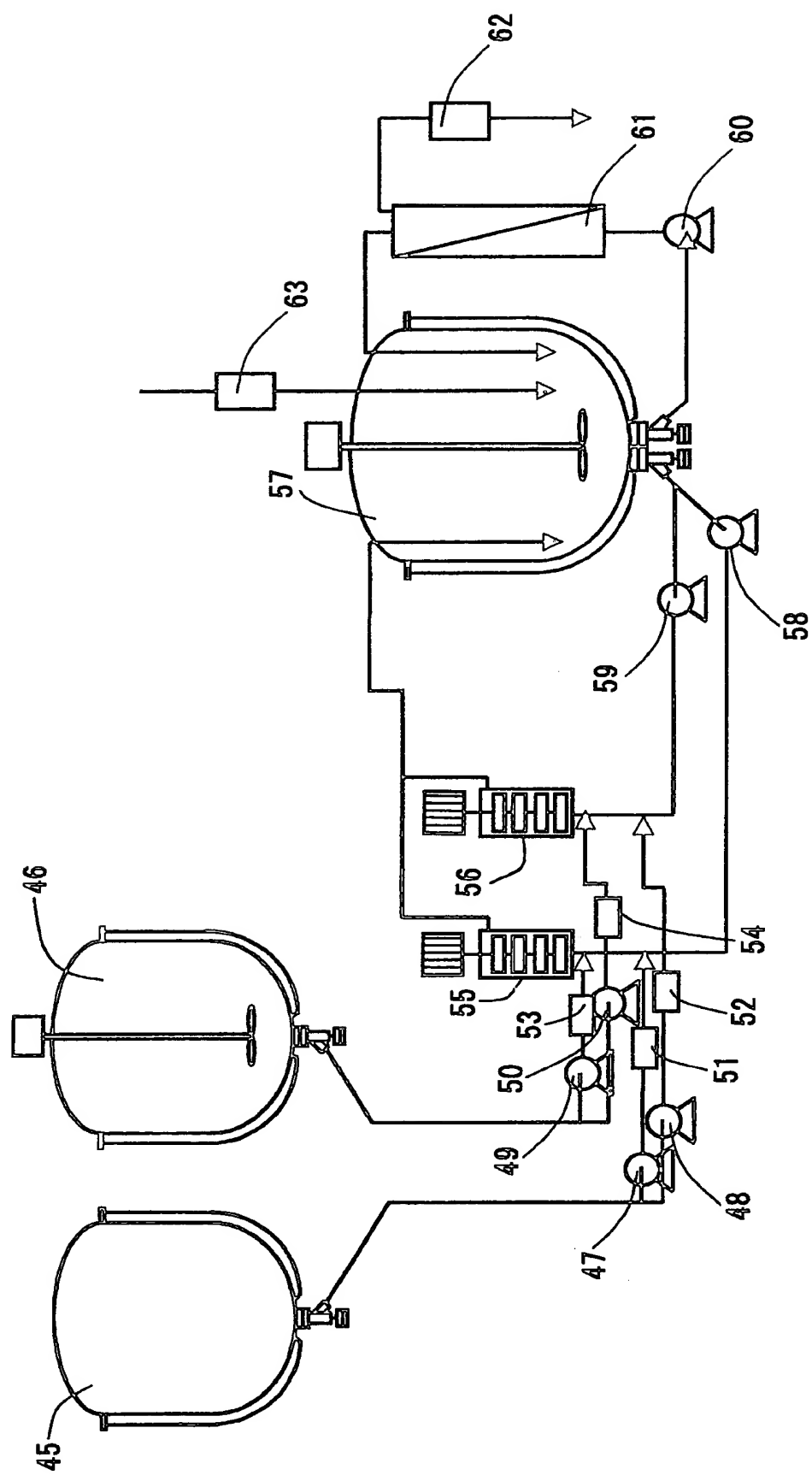


特 2 0 0 0 - 2 3 7 8 9 7

【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 アルカリ金属塩溶液と銀イオン含有溶液を混合することにより生成した有機酸銀塩粒子を固形分として取り出さずに精製することができる有機酸銀塩粒子の効率の良い調製方法を提供すること。

【解決手段】 水、または水と有機溶剤との混合物中に銀イオンを含む銀イオン含有溶液と、水、有機溶剤、または水と有機溶剤との混合物中に有機酸アルカリ金属塩を含む溶液もしくは懸濁液である有機酸アルカリ金属塩含有液とを反応させて有機酸銀塩粒子を調製する方法において、前記銀イオン含有溶液と前記有機酸アルカリ金属塩含有液とを密閉混合手段中にて混合して反応させ、該反応と並行させて、または、該反応終了後に、反応液中に含まれる副生成塩を限外濾過膜を用いて除去する工程を含むことを特徴とする有機酸銀塩粒子の調製方法。

【選択図】 なし

【書類名】	手続補正書
【整理番号】	A01312J
【あて先】	特許庁長官 殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2000-237897
【補正をする者】	
【識別番号】	000005201
【氏名又は名称】	富士写真フイルム株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100095843
【弁理士】	
【氏名又は名称】	釜田 淳爾
【手続補正 1】	
【補正対象書類名】	明細書
【補正対象項目名】	0 0 1 7
【補正方法】	変更
【補正の内容】	1
【手続補正 2】	
【補正対象書類名】	明細書
【補正対象項目名】	0 0 7 6
【補正方法】	変更
【補正の内容】	2
【プルーフの要否】	要

【 0 0 1 7 】

本発明で用いる有機酸アルカリ金属塩含有液を構成する有機酸としては、銀塩とした場合に光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒（感光性ハロゲン化銀の潜像など）および還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成するものの中から選択する。有機酸として、特に炭素数10～30、好ましくは15～28の長鎖脂肪カルボン酸を用いることが好ましい。具体的には、セロチン酸、リグノセリン酸、ベヘン酸、エルカ酸、アラキジン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、カプロン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マレイン酸、フマル酸、酒石酸、リノール酸、酪酸及び樟脳酸、ならびにこれらの混合物を用いることが好ましく、ベヘン酸、アラキジン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ラウリン酸、カプロン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ならびにこれらの混合物を用いることがより好ましい。

本発明で用いる有機酸アルカリ金属塩含有液を構成するアルカリ金属としては、ナトリウムやカリウムを挙げることができる。有機酸のアルカリ金属塩は、有機酸に水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等を添加することにより調製することができる。このとき、アルカリの量を有機酸の当量以下にして、未反応の有機酸を残存させることが好ましい。この場合の、残存有機酸量は全有機酸に対して3～50mol%であることが好ましく、3～30mol%であることがより好ましい。また、アルカリを所望の量以上に添加した後に、硝酸、硫酸等の酸を添加して、余剰のアルカリ分を中和させることにより調製してもよい。

【 0 0 7 6 】

< 実施例 4 >

(本発明の有機酸銀塩粒子分散物 F の調製)

高分子分散剤をポリビニルアルコールからヒドロキシエチルセルロース (ダイセル化学社製、商品名 : S P 5 5 0) に変更した以外は、有機酸銀塩粒子分散物 B とまったく同じ方法で、有機酸銀塩粒子分散物 F を調製した。

特 2 0 0 0 - 2 3 7 8 9 7

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 0 - 2 3 7 8 9 7
受付番号	5 0 0 0 1 1 7 1 6 5 9
書類名	手続補正書
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 2 年 9 月 1 9 日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成12年 9月13日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社